



Universidad  
Carlos III de Madrid

TRABAJO DE FIN DE GRADO

INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

**COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN Y OXIDACIÓN  
EN UNA ALEACIÓN DE TITANIO DE BAJO COSTE  
PRODUCIDA CON TECNOLOGÍAS DE POLVO**

Autor:

Ana María Montero Sáez

Directores:

Dra. Elena Gordo Odériz

Amaya García Casas

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA  
QUÍMICA

Leganés, Septiembre 2016

---



# Agradecimientos

---

En primer lugar me gustaría agradecer la oportunidad que me ha sido brindada para realizar este trabajo a la Dra. Elena Gordo Odériz, que me ha permitido experimentar lo que implica realizar un proyecto de investigación y el gran esfuerzo que requiere trabajar en el campo de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Querría agradecerle su total dedicación, guiándome de forma excepcional en este proyecto, su rápida disponibilidad ante cualquier duda y la amabilidad con la que siempre me ha atendido en tu despacho.

También me gustaría agradecerse a Amaya García Casas, por acompañarme desde el principio en el laboratorio, por enseñarme las instalaciones y a utilizar los equipos; todos los conocimientos que tengo acerca del laboratorio te los debo a ti. Gracias por la multitud de horas que me has dedicado, por responderme siempre con una sonrisa y gran paciencia a cualquiera de mis preguntas (que no han sido pocas). Sin lugar a dudas has logrado contagiarme un poquito de tu amor por la química y los materiales.

A todos los amigos que me habéis acompañado durante todos estos años de carrera; este periodo hubiera sido totalmente diferente sin vuestra compañía. Gracias por todos los momentos inolvidables que han hecho de esta una etapa inolvidable de mi vida.

Por supuesto, no podía pasar por alto a mis amigos alemanes, que hicisteis de mi Erasmus una experiencia inmejorable, que me ha ayudado a formarme y a evolucionar personalmente. Außerdem möchte ich mich noch bei allen Leuten bedanken die ich während meines Erasmus-Semesters kennen gelernt habe. Vielen Dank für diese unvergessliche Erfahrung, eure Gesellschaft und eure Unterstützung. Ich bin sehr froh euch alle kennen gelernt zu haben.

Por último, querría dedicar un especial y enorme agradecimiento a mi familia, por el apoyo que siempre me ha transmitido, sus ánimos y el sacrificio que han realizado para hacer de mí la persona que soy hoy en día. No podría haber llegado hasta donde estoy sin vuestro apoyo, GRACIAS.

*A mis padres*

# Índice

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Resumen</b> .....  | 7  |
| <b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....   | 9  |
| <b>1.1. TITANIO</b> .....   | 10 |
| F PROPIEDADES BÁSICAS.....  | 11 |
| <b>1.2. ALEACIONES DE TITANIO</b> .....   | 13 |
| F ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE EQUILIBRIO .....   | 13 |
| F ELEMENTOS DE ALEACIÓN DE TITANIO .....  | 14 |
| F CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE TITANIO .....  | 16 |
| F ALEACONES DE BAJO COSTE MEDIANTE INTRODUCCIÓN DE HIERRO .....                             | 17 |
| <b>1.3. APLICACIONES</b> .....  | 19 |
| F SECTOR AERONÁUTICO .....  | 19 |
| F SECTOR BIOMÉDICO.....   | 20 |
| F OTROS.....  | 21 |
| <b>1.4. METALURGIA DE POLVOS</b> .....  | 22 |
| F PRENSADO Y SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL .....   | 24 |
| F PRENSADO EN TEMPLADO Y SINTERIZACIÓN CON FASE ADICIONAL DE<br>EXTRUSIÓN EN CALIENTE ..... | 26 |
| <b>1.4.1. VENTAJAS DE LAS TÉCNICAS PULVIMETALÚRGICAS</b> .....                              | 26 |
| <b>1.5. CORROSIÓN</b> .....   | 27 |
| F CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA .....  | 27 |
| F CORROSIÓN DIRECTA.....  | 28 |
| <b>1.5.1. CORROSIÓN DEL TITANIO Y ALEACIONES</b> .....                                      | 29 |
| <b>CAPÍTULO 2: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....   | 30 |
| <b>2.1. MOTIVACIÓN</b> .....  | 31 |
| <b>2.2. OBJETIVOS</b> .....   | 32 |
| <b>CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....   | 33 |
| <b>3.1. MATERIALES DE PARTIDA</b> .....   | 35 |
| <b>3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....   | 37 |
| F RUTA METALOGRAFICA .....  | 37 |
| F ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS: DENSIDAD .....  | 39 |
| F ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: DUREZA.....   | 41 |

|  |           |
|--|-----------|
| F ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA .....                                | 42        |
| F CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA .....                                     | 43        |
| F TESTS DE OXIDACIÓN .....   | 45        |
| F DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....  | 47        |
| <b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....</b>                   | <b>49</b> |
| <b>4.1. PROPIEDADES FÍSICAS: DENSIDAD .....</b>                      | <b>50</b> |
| <b>4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS: DUREZA .....</b>                      | <b>51</b> |
| <b>4.3. ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA .....</b>                      | <b>52</b> |
| F MICROSCOPIA ÓPTICA.....  | 53        |
| F MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) DE LAS PIEZAS ATACADAS .. | 54        |
| <b>4.4. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....</b>                            | <b>60</b> |
| F ESTABILIZACIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO .....              | 60        |
| F CURVAS DE POLARIZACIÓN.....  | 61        |
| <b>4.5. CORROSIÓN DIRECTA/OXIDACIÓN .....</b>                        | <b>62</b> |
| F OXIDACIÓN EN UN SISTEMA TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) .....               | 62        |
| F OXIDACIÓN EN HORNO DE MUFLA.....                                   | 63        |
| F MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....                      | 66        |
| F DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....                                  | 74        |
| <b>4.6. CONCLUSIONES .....</b>                                       | <b>77</b> |
| <b>4.7. LÍNEAS FUTURAS.....</b>                                      | <b>78</b> |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | 79        |
| ÍNDICE DE TABLAS .....   | 81        |
| REFERENCIAS.....   | 82        |

# Resumen

---

El titanio (Ti) es un material con excepcionales propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. A pesar de ello, tiene un uso limitado en la industria en comparación con otros metales como el aluminio, el cobre o el acero, los cuales no son capaces de ofrecer las mismas prestaciones.

El principal impedimento para su empleo en diversos sectores industriales reside en que su utilización conlleva un elevado coste, derivado tanto de la dificultad para ser extraído a partir de sus óxidos como del complejo procesado que es necesario seguir para evitar su contaminación. Por ello su uso se limita, por ahora, a aquellas áreas donde sus excepcionales propiedades justifican el elevado precio del producto final (aeroespacial, medicina, militar y deportes de competición).

Este proyecto de investigación se ha realizado con el objetivo de lograr una aleación de Ti de bajo coste que permita ofrecer una alternativa a las costosas aleaciones actualmente utilizadas, y que a su vez permita expandir el uso del Ti a otros sectores industriales, como por ejemplo, la automoción.

Para lograr abordar el objetivo de reducir costes y lograr su expansión en otras industrias se ha propuesto la producción de piezas mediante pulvimetalurgia (PM). Esta técnica permite la reducción de etapas y el máximo aprovechamiento del material con respecto al procesado convencional de Ti. Por otro lado, se ha escogido un elemento de aleación de bajo coste, el hierro (Fe), que confiere buenas propiedades y contribuye a la reducción de costes.

Para lograr dicha aleación, se ha partido de una investigación anterior [12], donde se estudió la influencia del tamaño de partícula, el tipo de adición y pureza de los aleantes en las etapas de prensado y sinterización de los materiales Ti-XFe y Ti-YAl-XFe. Dicho estudio reveló que la introducción de Fe elemental de pequeño tamaño favorecía los procesos de prensado y sinterización, mejorando las propiedades mecánicas.

Se decidió por ello escoger como aleación a investigar el Ti-7Fe. Se han seguido dos procesados diferentes para este material; fabricación mediante pulvimetalurgia convencional y procesado mediante otra técnica pulvimetalúrgica (compactación uniaxial en templado + sinterización) acompañado de una etapa adicional de extrusión. Se han comparado los resultados obtenidos entre ambos procesos y con la común aleación Ti6Al4V, la cual es tomada como material de referencia.

La elevada resistencia a corrosión del Ti lo convierte en un material excepcional y apto para multitud de aplicaciones. Sin embargo, no se han encontrado en la bibliografía estudios del comportamiento a corrosión de las aleaciones de TiFe. Los resultados obtenidos en este proyecto son favorecedores para el material estudiado, ya que puede asemejarse con las propiedades que presentan otras aleaciones del sector.

Para ello se ha estudiado su comportamiento a corrosión electroquímica con ensayos de curvas de polarización.

Para analizar la corrosión directa se han realizado experimentos en un sistema termogravimétrico y horno de mufla. La obtención de resultados concluyentes se ha logrado gracias al análisis de las probetas ensayadas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), así como estudios de la composición del material mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

También se ha realizado un breve estudio de sus propiedades físicas (densidad) y mecánicas (dureza) para ampliar, en la medida de lo posible, el estudio de las prestaciones de este material.



# **CAPÍTULO 1:**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1. TITANIO

En 1791 el químico y mineralogista británico William Gregor descubrió el Ti al examinar arena negra magnética (*ilmenita* -  $\text{FeTiO}_3$ ) proveniente del río Helford (Inglaterra). Tras retirar el hierro de este mineral con la ayuda de un imán y después de tratar la arena con ácido clorhídrico obtuvo el óxido impuro del nuevo elemento. Cuatro años más tarde el químico alemán Martin Heinrich Klaproth logró aislar el mismo óxido a partir de un mineral existente en Hungría, hoy conocido como *rutilo* ( $\text{TiO}_2$ ). A pesar de sus intentos fallidos por reducir este óxido otorgó el nombre que aún permanece para este elemento, Titanio [1].

Tuvieron que pasar más de 100 años para que en 1910 Matthew Albert Hunter lograra aislar el metal con un alto grado de pureza (99.6%) al calentar tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) con sodio a 800 °C [2]. Finalmente fue el metalúrgico procedente de Luxemburgo, Wilhelm Justin Kroll, quien logró extraer importantes cantidades de Ti combinando tetracloruro de titanio con magnesio. Actualmente este proceso sigue siendo el principal método de producción industrial de Ti y es conocido como *Proceso Kroll* [3].

Tras la Segunda Guerra Mundial las aleaciones de Ti fueron utilizadas para la fabricación de motores en la industria aeronáutica y equipos de defensa. Hoy en día la industria aeroespacial y militar sigue siendo el principal consumidor de Ti, aunque está incrementando su aceptación en otros sectores como por ejemplo: medicina, arquitectura, deportes, ocio, industria naval, química y energética [4].

Los acontecimientos más relevantes que este metal ha experimentado a lo largo de la historia y sus aplicaciones se resumen en la tabla 1.

|                    |   |
|--------------------|---|
| <b>1791</b>        | William Gregor descubre Ti en forma mineral                           |
| <b>1887</b>        | Primera obtención del Ti en forma de metal (baja pureza)              |
| <b>1910</b>        | Pequeñas cantidades de Ti son producidas por General Electric         |
| <b>Década 1940</b> | Kroll desarrolla el proceso comercial para la producción de Ti        |
| <b>Década 1950</b> | Utilización del Ti en aviones militares y aplicaciones de defensa     |
| <b>Década 1970</b> | Utilización en aviones comerciales / expansión en el mercado          |
| <b>Década 1980</b> | Primeras aplicaciones en implantes médicos                            |
| <b>Década 1990</b> | Pequeña utilización del Ti en deportes y bienes de consumo            |
| <b>Actualmente</b> | Incrementa su uso en arquitectura, automoción, industria química etc. |

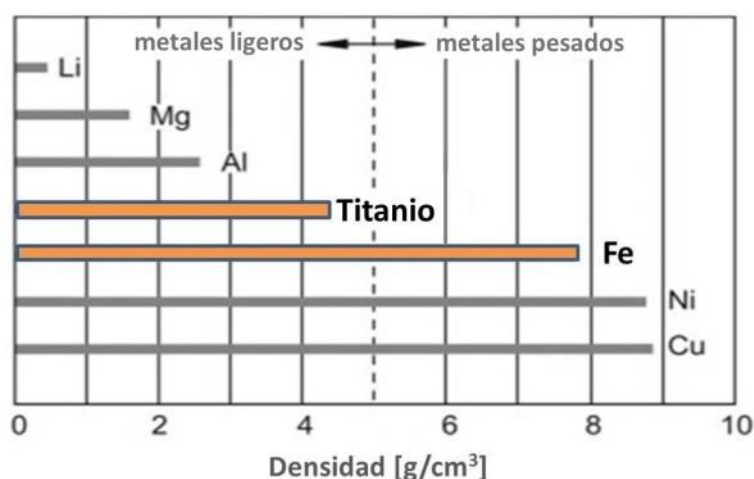
**Tabla 1.** Historia y aplicaciones del Ti [5]



Algunas de las excelentes propiedades por las que destaca son [11][14]:

- Baja densidad

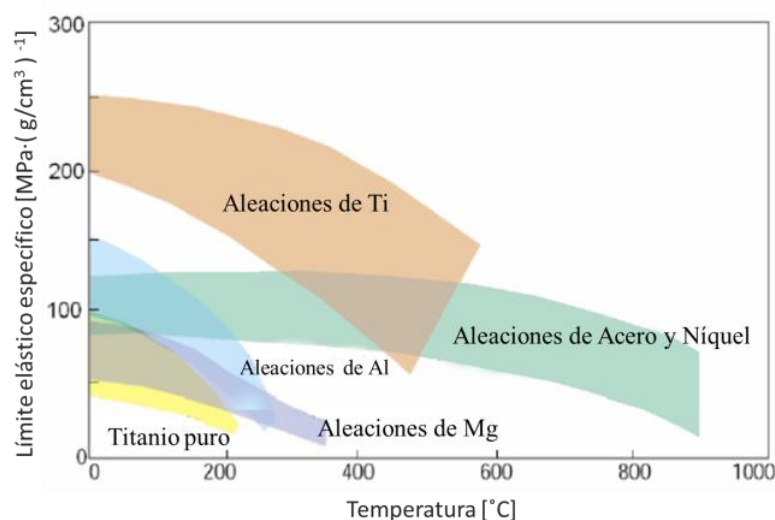
Una forma de clasificar los metales es en función de su peso o densidad. En la figura 2 se puede observar la densidad del Ti y el Fe (metales que constituyen el material estudiado en este proyecto – Ti7Fe) y una comparativa con otros metales de interés. El Ti es el metal más pesado dentro del grupo considerado como “metales ligeros”. A pesar de ello es un 40% más ligero que el hierro y menos pesado que muchos otros actualmente utilizados en el campo ingenieril, además supera las propiedades mecánicas que ofrecen la mayoría de los aceros.



**Figura 2.** Comparación de la densidad del Ti y Fe con otros metales de interés [1]

- Alta resistencia específica

En la figura 3 se muestra la elevada resistencia específica de las aleaciones de Ti con respecto de la temperatura, y una comparativa con algunas de las familias de aleaciones de metales estructurales más comunes. Las aleaciones de Ti son superiores a todas hasta temperaturas próximas a 150 °C, a partir de la cual los aceros y superaleaciones muestran un mejor comportamiento [12].



**Figura 3.** Resistencia específica de las aleaciones de Ti frente a otros materiales [12]

- Alta resistencia a corrosión

En entornos agresivos supera a la mayoría de las aleaciones de aluminio y a los aceros inoxidable. El Ti posee una alta afinidad con los elementos atmosféricos, especialmente con el oxígeno, y su elevada reactividad superficial provoca que se contamine con otros materiales al entrar en contacto con ellos. Es por esta razón que el Ti tiende a originar una rápida capa superficial de óxido, la cual presenta unas características impermeables y protectoras del material.

- Biocompatibilidad

Los tejidos del organismo toleran perfectamente su presencia, sin generar reacciones alérgicas del sistema inmunitario y permite lograr una perfecta unión con los huesos. Por ello se considera un material idóneo para su uso en la industria biomédica [15].

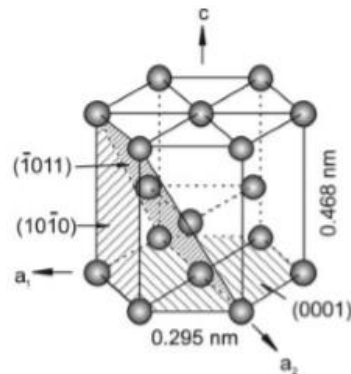
## 1.2. ALEACIONES DE TITANIO

### 1.2.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE EQUILIBRIO

El Ti es un metal alotrópico, adopta diferentes estructuras cristalinas estables, y es capaz de formar soluciones sólidas con todos los elementos de transición, incluso con algunos elementos que no lo son, siempre que éstos tengan una valencia relativamente baja, un tamaño atómico apropiado y no se evaporen antes de llegar al punto de fusión del Ti. Todas estas características permiten obtener un amplio espectro de composiciones, microestructuras y, consecuentemente, propiedades mecánicas [12].

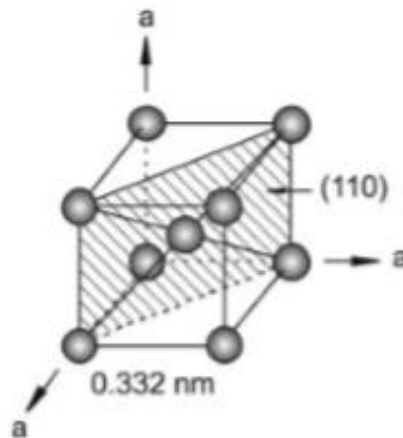
Las dos estructuras cristalinas que el Ti adopta son [1] :

- Hexagonal compacta (HCP): es estable a bajas temperaturas y es denominada alfa ( $\alpha$ ).



**Figura 4.** Estructura cristalina HCP ( $\alpha$ Ti) [1]

- Cúbica centrada en el cuerpo (BCC): al alcanzar y superar los  $882 \pm 2$  °C el Ti adopta esta nueva estructura conocida como beta ( $\beta$ ).



**Figura 5.** Estructura cristalina BCC ( $\beta$ Ti) [1]

## **I ELEMENTOS DE ALEACIÓN DE TITANIO**

El interés en las aleaciones de titanio reside en la capacidad de mejorar las propiedades que este elemento presenta por sí solo, como pueden ser sus propiedades mecánicas o resistencia a la corrosión entre otras [17].

Los elementos de aleación pueden ser clasificados en tres grupos en función de su efecto estabilizador de las fases alfa ( $\alpha$ ) y beta ( $\beta$ ) [1] [18][35]- ver Figura 6:

▪ Elementos alfégenos

Son aquellos que expanden la formación de fase  $\alpha$  a mayores temperaturas, es decir, elevan la temperatura  $\beta_{transus}$  (temperatura en la que  $\alpha$  se transforma en  $\beta$ ). Entre los elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  se encuentran el C, Al, N, O, Ga, Ge e In. Pero el principal y más utilizado es el Al, ya que permite mejorar la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.

▪ Elementos betágenos

Al contrario que los anteriores, son aquellos que disminuyen la temperatura  $\beta_{transus}$ . Estos elementos se pueden clasificar a su vez en *isomorfos* [V, Mo, Nb, Ta] o *eutectoides* [Fe, Mn, Cr, Cu, H] en función del diagrama de fases que generan y por lo tanto, en función del tratamiento térmico llevado a cabo, es posible la formación de intermetálicos.

▪ Elementos neutros

Son aquellos que proporcionan diagramas de fases con solubilidad completa en estado sólido. Pueden mostrar un comportamiento alfégeno o betágeno en función de su concentración (Zr,Hf); en bajas concentraciones muestran un comportamiento betágeno, puesto que reducen la temperatura de transformación alotrópica, pero con mayores concentraciones pueden incrementar dicha temperatura mostrando, por lo tanto, un comportamiento alfégeno.

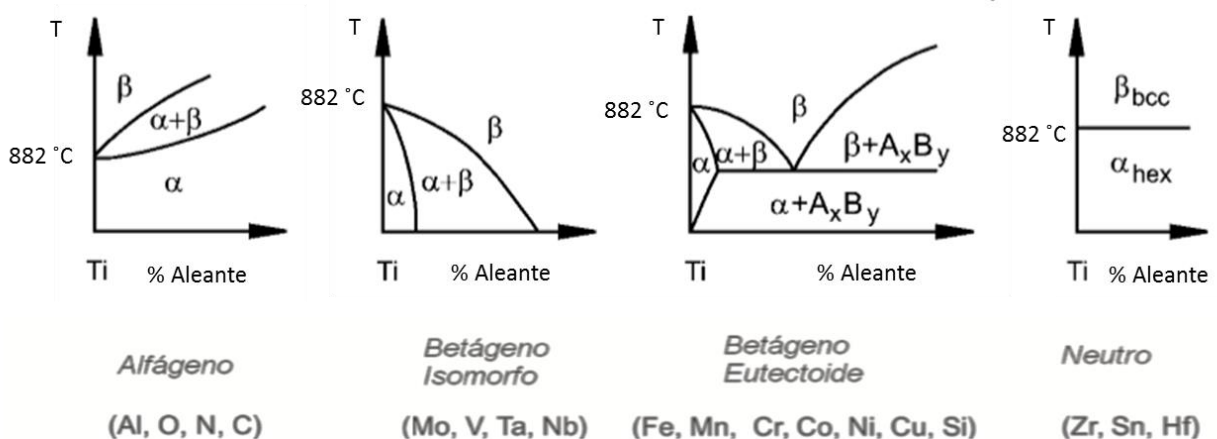


Figura 6. Diagramas de fase en función del elemento de aleación [1]

## F CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE TITANIO

En función de su respuesta ante tratamientos térmicos las aleaciones de Ti se pueden clasificar en: alfa ( $\alpha$ ), alfa+beta ( $\alpha+\beta$ ) y beta ( $\beta$ ). En la figura 7 se puede observar un diagrama de fases que muestra las posibles microestructuras que pueden formarse en función de la concentración existente de elementos betágenos en la aleación.

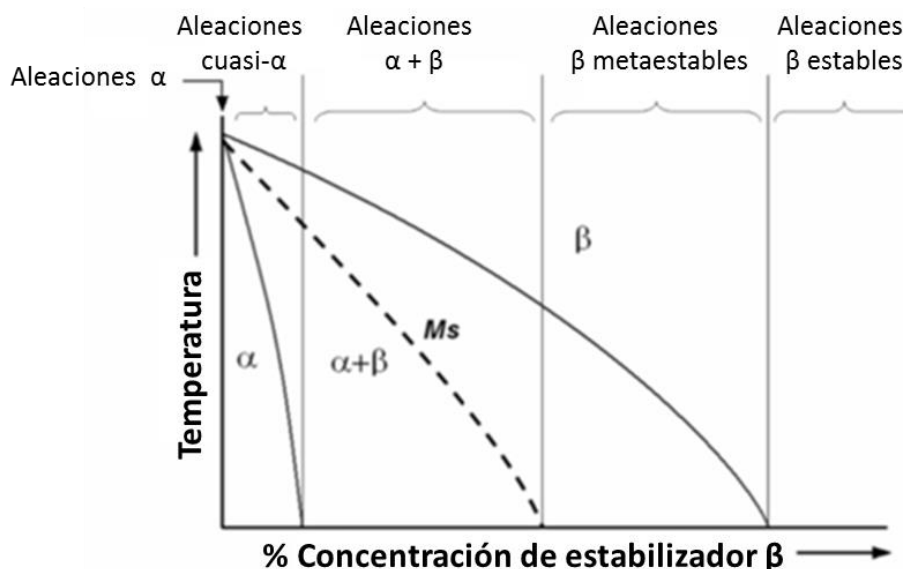


Figura 7. Clasificación de las aleaciones de Ti [9]

Algunos datos de interés de los distintos tipos de aleación y sus aplicaciones son los siguientes [19]:

Dentro de las denominadas aleaciones  $\alpha$  encontramos las variantes de Ti puro comercial y aquellas aleadas mediante elementos alfégenos o neutros. Las aleaciones conocidas como cuasi- $\alpha$  son aquellas que presentan pequeñas concentraciones de elementos betágenos (1-2%) ya que siguen mostrando un comportamiento similar al de las aleaciones  $\alpha$  [19].

Las distintas variedades de Ti comercial (CP- Ti “commercially pure titanium”) contienen titanio elemental y algunas impurezas como N, H, O y Fe. Este  $\alpha$ -Ti presenta diferentes grados de pureza, y al aumentar la presencia de O y Fe aumenta también su dureza pero su resistencia a la corrosión disminuye.

Las aleaciones  $\alpha$  incrementan la resistencia del Ti gracias al endurecimiento por precipitación y presentan buenas propiedades a elevadas temperaturas, permitiendo así emplear técnicas como la deformación en caliente sin que la pieza final pierda propiedades, dado que la microestructura del material no se ve alterada.

Estas aleaciones son utilizadas principalmente en la industria relacionada con la ingeniería química de procesos, donde un excelente comportamiento frente a la corrosión es un aspecto de alta relevancia.



Las aleaciones  $\alpha+\beta$  contienen entre un 4-16% de elementos betágenos. A diferencia de las anteriores, estas aleaciones permiten incrementar la dureza mediante tratamientos térmicos. El endurecimiento se origina normalmente por la formación de fases martensíticas o por la retención de fase  $\beta$  a temperatura ambiente [9]. La aleación Ti-6Al-4V pertenece a este grupo y es la más utilizada entre todas las aleaciones con base de Ti, sobretodo en el sector biomédico, debido a su resistencia media-alta y excelente combinación resistencia-ductilidad.

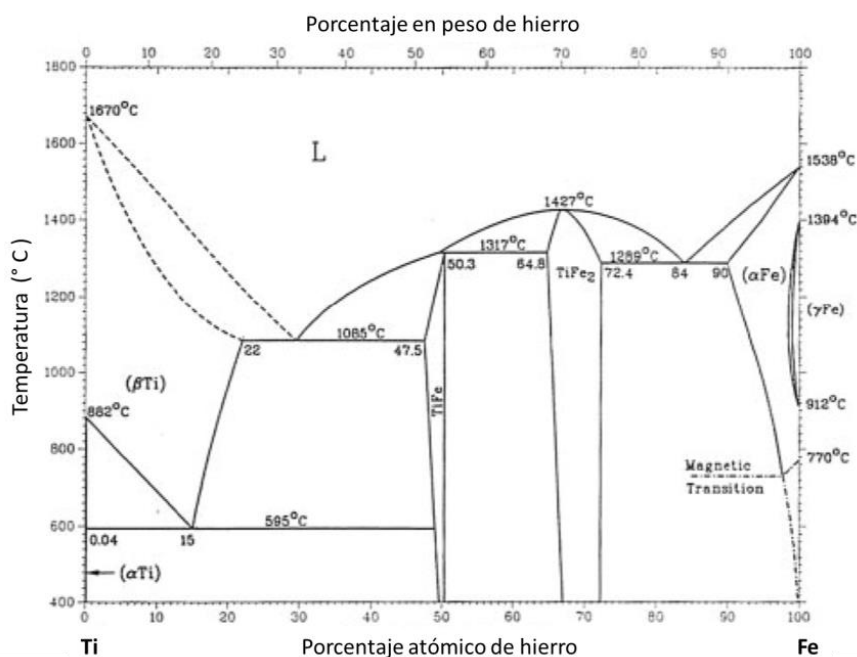
Las aleaciones  $\beta$  tienen una alta capacidad para ser endurecidas (tratables térmicamente), presentan elevadas resistencias y buena conformabilidad. En función de la concentración de sus elementos aleantes se pueden clasificar en estables o metaestables, pero son estas últimas las únicas aptas para uso comercial y la industria aeroespacial es su principal demandante.

## **F ALEACIONES DE BAJO COSTE MEDIANTE INTRODUCCIÓN DE HIERRO**

Cuando el objetivo que se persigue es reducir el coste de fabricación de un material se pueden seguir varias estrategias como por ejemplo: introducir un aleante que no altere de forma significativa las características del material de partida u optimizar el proceso de fabricación del mismo [20].

Para seleccionar los elementos de aleación se debe tener en consideración ciertos requisitos para evitar que la pieza final presente características no deseadas. Una de las posibles limitaciones a la hora de seleccionar elementos de aleación es la formación de intermetálicos, ya que provocan la fragilización del material. Sólo existen unos pocos elementos estabilizadores de fase  $\beta$  capaces de evitar la formación de intermetálicos con el Ti, son conocidos como isomorfos, y son los siguientes: V, Ta, Mo y Nb. Como se puede presuponer, estos elementos son los más caros del mercado por lo que su utilización repercute directamente en elevados costes. El resto de elementos estabilizadores de fase  $\beta$  son denominados eutectoides, los cuales generan intermetálicos, por ello sectores como el de la industria aeroespacial evita el uso de estos últimos. Algunos ejemplos de estos elementos son el Fe, Cr, Co, Ni, Cu o Si; y podrían ser clasificados como elementos de bajo coste comparados con los primeros. Por lo tanto, los estabilizadores eutectoides son los perfectos candidatos para contribuir a la reducción de costes siempre que se logre controlar la formación de fases intermetálicas durante la fabricación o servicio de la pieza [21].

El Fe es un elemento que presenta una lenta formación de intermetálicos, por lo que su formación puede ser evitada. Además como se muestra en la figura 8 el intermetálico TiFe es termodinámicamente estable a temperatura ambiente en diversas composiciones de la aleación.



**Figura 8.** Diagrama de fase de equilibrio para el sistema Ti-Fe [21]

En los últimos años se han desarrollado aleaciones comerciales como alternativas más económicas a la aleación preeminente del sector Ti-6Al-4V. En muchas de ellas la introducción de pequeñas proporciones de Fe ha ayudado a la reducción de costes como por ejemplo: RML Low-cost alloy Ti-6.4Al-1.2Fe o Ti-5.5Al-1Fe (sustituyendo al costoso vanadio) [28] o TIMETAL LCB Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo desarrollada para muelles de suspensión de automóviles, incluso en aplicaciones biomédicas como son TIMETAL 62S (Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si) y Tikrutan LT35 (Ti-5Al2.5Fe) [9].

Las aleaciones de bajo coste existentes actualmente poseen un contenido máximo de 5.5% en peso de Fe para evitar la posible aparición de intermetálicos. Este es uno de los mayores inconvenientes de la adición de Fe, ya que dificulta el procesamiento convencional debido a la segregación de los metales durante la fusión de la aleación. Es aquí donde el procesamiento pulvimetalúrgico es de relevante importancia pues evita este problema [9]. Además, al incrementar el Fe hasta un 7% en peso (material de este estudio) se debería favorecer el proceso de sinterización, logrando disminuir tanto la temperatura como los tiempos de sinterizado respecto a las aleaciones actuales (con menor contenido en Fe).

### 1.3. APLICACIONES

El Titanio es un material con excepcionales características pero su utilización conlleva elevados costes, es por ello que su nombre se encuentra ligado con el desarrollo de alta tecnología hasta el momento y algunos de los principales sectores industriales en los que destaca por su empleo son:

#### **I SECTOR AERONÁUTICO**

Tras la Segunda Guerra Mundial el sector aeroespacial ha sido el principal demandante del titanio puro comercial y sus aleaciones. Sus excepcionales propiedades hacen que destaque respecto a otros materiales, siendo un candidato perfecto para su empleo tanto en aviones como en cohetes espaciales. Entre las principales causas de su largo liderazgo en la industria aeroespacial se encuentran [29]:

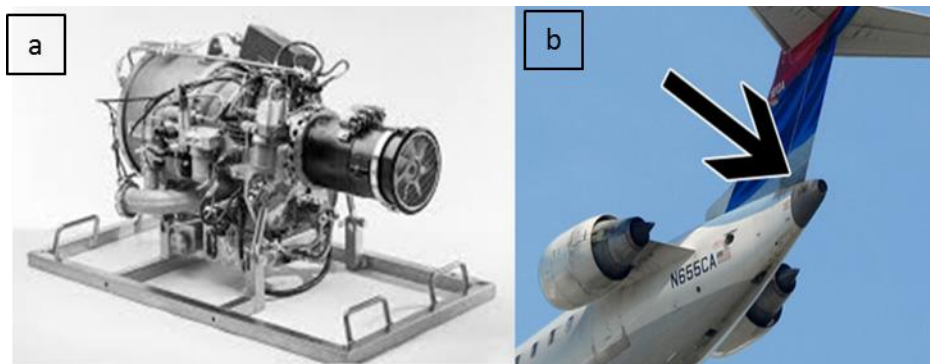
- Permite la reducción de peso: su baja densidad en comparación con los aceros permite reemplazarlos. Un buen ejemplo de ello es el tren de aterrizaje; los constituidos por Ti permiten reducir hasta 270 kg por cada tren de aterrizaje de la aeronave y además cuentan con la ventaja de no necesitar ser reemplazados en toda la vida útil del aeroplano debido a su mayor resistencia específica.



**Figura 9.** Tren de aterrizaje

- Limitaciones de espacio: permite la sustitución de las aleaciones de Al. A pesar de que la densidad del Ti es un 60% mayor que la del Al, su mayor resistencia específica permite la reducción de peso y de espacio; ya que se requiere menos cantidad de material para lograr las prestaciones deseadas.
- Alta temperatura de trabajo y resistencia a la corrosión: la estabilidad térmica y química del Ti permite reemplazar a las aleaciones de Al, Ni y a los aceros. Un claro ejemplo es su empleo en aquellos elementos en los que la temperatura de

trabajo supera los 130°C, que es la temperatura máxima de funcionamiento normal para el aluminio convencional. Estas condiciones se dan en la unidad de potencia auxiliar (APU) o en los sistemas de tuberías para el equipamiento de deshielo de las alas en el fuselaje. El acero y las aleaciones con base de Ni también serían alternativas de las aleaciones de Al, pero sus densidades son en torno 1.7 veces superior a la del Ti, lo que implicaría el aumento de peso.



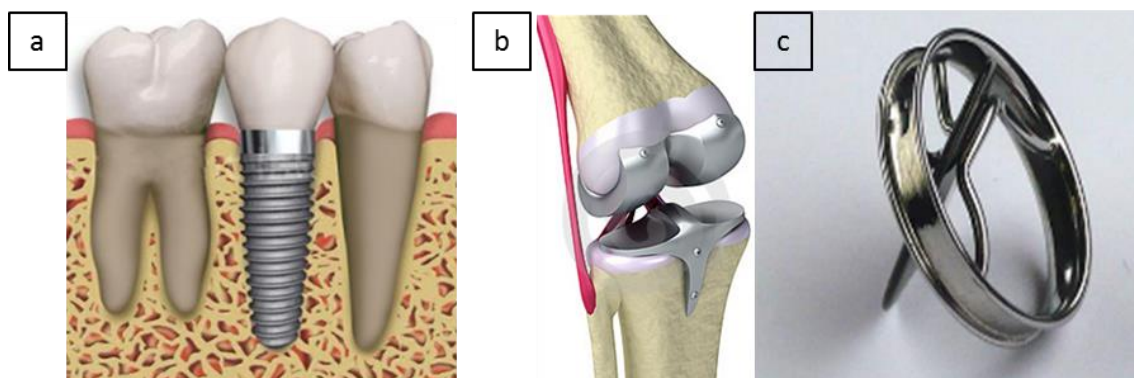
**Figura 10.** a) Unidad de potencia auxiliar (APU) y b) ubicación en la aeronave

Por lo tanto, el Ti es un material ligero, de alta resistencia específica y resistencia a la corrosión y por ello es un material idóneo para su aplicación en el fuselaje, discos de ventilación, álabes y palas de turbinas. Además recientemente su uso junto con el plástico reforzado con fibra de carbono (CFRP), tanto para el fuselaje como para piezas del motor, ha permitido al sector reducir en gran medida el consumo de combustible. De tal modo la demanda de Ti sigue aumentando en este campo, ya que es compatible con el CFRP, no presenta problemas ante la corrosión y solventa los problemas derivados de la dilatación térmica.

## **F SECTOR BIOMÉDICO**

El Ti es un metal resistente a la corrosión y es relativamente inerte debido a la fina capa protectora de óxido que forma. Presenta ventajas frente al acero inoxidable, aleaciones comerciales de niobio, cromo, tantalio y cobalto, dado que su corrosión no se ve acelerada por el medio biológico. Además el Ti es capaz de integrarse con el hueso sin que el sistema inmunológico produzca rechazo, presenta una alta resistencia a la fatiga y elevado módulo elástico [30][16].

Algunos ejemplos de los múltiples dispositivos biomédicos en los que se emplea el Ti son: en válvulas cardíacas, implantes de cadera o rodilla, como fijación para vértebras o traumas medulares, incluso en el área de la ortodoncia e instrumental quirúrgico [31].



**Figura 11.** a) Tornillos para implantes dentales, b) implante de rodilla, c) Válvula mecánica de disco basculante (corazón) [32]

## **OTROS**

La demanda de Ti crecería exponencialmente si no fuera debido a su elevado coste de extracción y procesamiento, si se lograra encontrar técnicas que abarataran costes (todo parece indicar que las técnicas pulvimetalúrgicas son el candidato perfecto para ello), múltiples industrias emplearían este material en sus productos. Uno de los sectores industriales que saldría más beneficiado debido a la introducción del Ti es la industria del automóvil.

Las atractivas propiedades del Ti como la alta resistencia específica, baja densidad, excelente resistencia ante la corrosión y su óptimo comportamiento a fatiga, coinciden con las características demandadas en la industria de la automoción.

Por ahora tan sólo ha podido acceder a su utilización una parte del sector, correspondiente con los vehículos de alta competición usados en la Fórmula Uno (F1), Grand Touring y Nascar. Donde la reducción de décimas de miligramos del peso del vehículo repercute directamente a la hora de recortar segundos en cada vuelta [33].

De dicha reducción de peso también podrían beneficiarse los turismos comerciales ya que disminuiría notablemente el consumo de combustible. Dentro del sector, aquellos vehículos destinados al transporte de mercancías se verían altamente favorecidos, puesto que además del ahorro de combustible serían capaces de llevar una mayor carga.

Por otro lado, la introducción del Ti en la industria del automóvil podría estabilizar el coste de los productos de Ti, creando economías de escala y eliminando su dependencia de los ciclos económicos de la industria aeroespacial [9].

Actualmente existen otras aplicaciones de titanio como [34]:

- Militar: se utiliza en vehículos blindados, en submarinos nucleares y en misiles.
- Naval: se utiliza para la fabricación de hélices y ejes de timón, condensadores y conducciones en centrales que utilizan el agua de mar como refrigerante, porque presenta un comportamiento óptimo en contacto con el agua salina.
- Joyería: Se utiliza en relojes deportivos, anillos, pendientes, monturas de gafas etc. Estos artículos suelen ser exclusivos y constan con la ventaja de ser hipoalergénicos.
- Equipación deportiva: se emplea en palos de golf, bicicletas de competición, sillas de ruedas y handbikes de competiciones paralímpicas, cañas de pescar etc.
- Industria energética: se emplea en la construcción de sistemas de intercambio térmico de centrales térmicas, eléctricas y nucleares.

#### 1.4. METALURGIA DE POLVOS

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia, PM por sus siglas en inglés, es un proceso de fabricación mediante el cual se obtienen piezas al compactar finos polvos, y someterlos a un ciclo térmico específico en una atmósfera controlada (sinterización) [27].

La aplicación de técnicas pulvimetalúrgicas permite abaratar los costes de fabricación debido a que [21]:

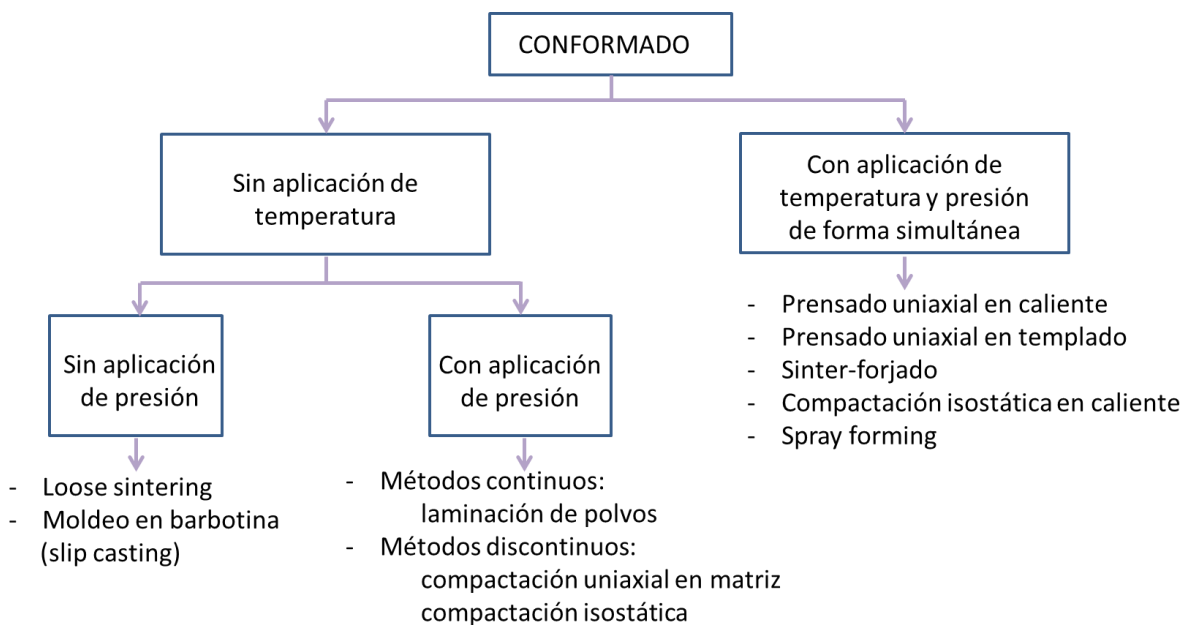
- La metalurgia de polvos se aprovechará de los nuevos procesos para obtener polvos de Ti de bajo coste como son: FFC Cambridge process y Armstron process.
- Conlleva la técnica conocida en inglés como “*near net shape*” (NNS). Como su nombre indica, la forma inicial de la pieza coincide con la del producto final ya que se utilizan “matrices de forma cercana” al mismo. De esta forma se evitan o se minimizan las fases de mecanizado y rectificado necesarias para el acabado del producto, lo cual es especialmente importante en el caso del Ti, dado que es un material complejo de mecanizar. Todo ello contribuye a la disminución de costes.
- Gracias al NNS se minimiza el derroche de material durante la fabricación, cuestión que es relevante cuando se trata de materiales caros.
- Las temperaturas alcanzadas durante el proceso de sinterización se encuentran siempre por debajo de la temperatura de fusión del metal, lo que reduce al mínimo la contaminación del Ti con crisoles, moldes o herramientas.

- Permite seleccionar composiciones de aleaciones de Ti que no se procesan fácilmente mediante la metalurgia de lingote. Ésta última produce la segregación de los elementos de aleación al producirse la fusión y posterior solidificación del material. La PM solventa este inconveniente, ya que forma microestructuras finas y homogéneas sin segregación.

Por todo ello, el desarrollo de las técnicas pulvimetalúrgicas está en auge y los investigadores ponen especial énfasis en desarrollar procesos pulvimetalúrgicos óptimos que logren reducir los costes de procesamiento de materiales como el Ti.

### Métodos de conformado de polvos

Existen diversas rutas de conformado de polvos para alcanzar la forma final de la pieza, la figura 12 las muestra junto con algunos ejemplos.



**Figura 12.** Posibles rutas de conformado de polvos [36]

A continuación se describe de forma detallada las dos rutas seguidas para la fabricación de los materiales utilizados en este proyecto:

- Procesado por pulvimetalurgia convencional: prensado y sinterización convencional
- Compactación uniaxial en templado y sinterización con fase adicional de extrusión

## F PRENSADO Y SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

En este proceso –ver figura 13– es común partir de una mezcla de polvos elementales (BE “blended elemental powders”) dado que poseen geometrías irregulares que contribuyen a mejorar y facilitar la etapa de prensado del polvo. Es necesario mezclar correctamente los polvos de partida en una túbula o mezcladora antes de proceder a la compactación uniaxial en frío, la cual se realiza en una matriz que confiere la forma a la pieza. Puede realizarse tanto en una prensa de simple efecto como de doble efecto, en función de las características deseadas, y las presiones aplicadas suelen encontrarse entre los 200MPa y 400MPa. La utilización de una prensa de doble efecto permite la aplicación de presión por ambos lados de la pieza, lo que otorga una densidad más homogénea a la misma. La pieza resultante tras la compactación recibe el nombre de *pieza en verde*.

A continuación se realiza la sinterización de la pieza en verde; consiste en aplicar un ciclo térmico por debajo de la temperatura de fusión del mayor constituyente de la mezcla de polvos, en este caso el Ti, tras el que la *pieza sinterizada* adopta nuevas propiedades mejoradas. Este proceso se realiza comúnmente en hornos de alto vacío, ya que evitan la posible contaminación del material con otros elementos. La temperatura del ciclo se escoge en función de la aleación, aunque las temperaturas alcanzadas normalmente oscilan entre 1110 y 1320°C [37].

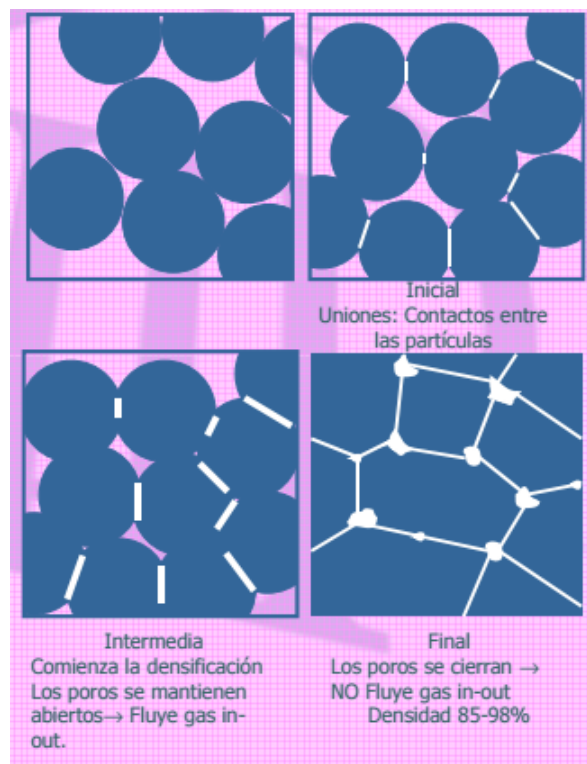


**Figura 13.** Método de procesamiento convencional pulvimetalúrgico [38]



El proceso de sinterización conlleva cambios microestructurales, los cuales quedan reflejados en la figura 14 [37]:

- Etapa inicial: consiste en el reordenamiento de las partículas y la formación de cuellos o puentes (necking stage) entre las mismas. En ella se inicia la formación de los límites de grano, disminuye la porosidad de la pieza y aumenta ligeramente su densidad debido a la disminución de espacio entre partículas.
- Etapa intermedia: esta etapa ocupa la mayor parte del proceso de sinterización, en ella se produce el crecimiento paulatino de los cuellos y de los granos, observándose una alta contracción (densificación) y una disminución significativa de la porosidad.
- Etapa final: se alcanza aproximadamente el 92% de la densidad teórica (>85% para materiales heterogéneos), se produce el crecimiento intenso de granos, se forman poros aislados los cuales se contraen a un tamaño limitado o incluso desaparecen y se logra la completa eliminación de los poros ubicados en las juntas de grano.



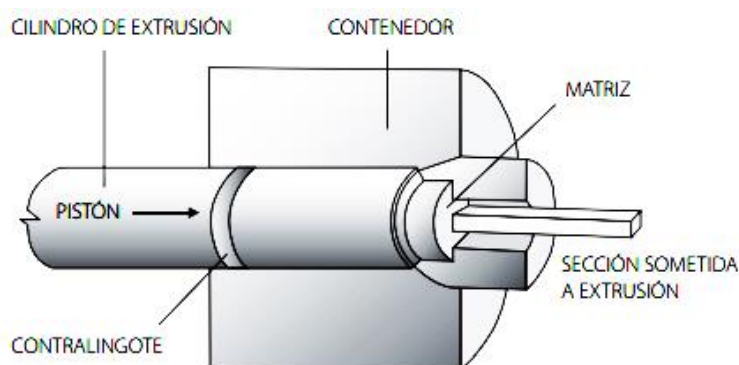
**Figura 14.** Cambios microestructurales presentes en las diferentes etapas de sinterización [38]

## **F Prensado en templado y sinterización con fase adicional de extrusión en caliente**

Este proceso sigue las mismas fases que el anterior, la única diferencia existente se encuentra en la compactación; para ello se aplica calor a la matriz, o en su defecto, a los polvos de forma previa al prensado. Para que el prensado se considere en templado en vez de en caliente la temperatura alcanzada no debe rebasar los 800°C.

### **Extrusión**

La extrusión es un proceso que permite fabricar objetos con una sección transversal definida y fija [39], ver figura 15. En este proceso se fuerza al metal, que se encuentra contenido en una cámara a presión, mediante un émbolo a salir a través de una matriz que determina la sección transversal del producto. La extrusión en caliente se realiza a elevadas temperaturas para facilitar el paso del material a través del troquel. La mayor desventaja de este proceso es el elevado coste de la maquinaria y el mantenimiento de la misma [40].



**Figura 15.** Representación de una extrusora

La extrusión en caliente presenta ventajas frente a la extrusión en frío, ya que disminuye la presión necesaria para fabricar el extruido y aumenta la ductilidad del material, además en ocasiones permite suprimir el tratamiento térmico posterior a la extrusión en frío. La extrusión contribuye normalmente al refinamiento de la microestructura.

### **1.4.1. VENTAJAS DE LAS TÉCNICAS PULVIMETALÚRGICAS**

Los procesos pulvimetalúrgicos permiten obtener productos con una estructura homogénea y consistente que permite su aplicación en una amplia gama de sectores. Además estas técnicas poseen una gran flexibilidad, permitiendo controlar las propiedades del producto final según el procesado elegido, adecuando así las

prestaciones al producto que se desea obtener. Entre estas múltiples posibilidades ofrecidas por los procesos PM se encuentran [44]:

- Obtener piezas con geometrías complejas
- Controlar la porosidad
- Obtener piezas con alta resistencia específica y capacidad para absorber vibraciones
- Conferir buenas propiedades como elevada dureza y resistencia al desgaste
- Obtener gran precisión (NNS) y buen acabado superficial
- Fabricar grandes series con pequeñas tolerancias

Es por todo ello junto con la posibilidad de obtener diferentes composiciones de materiales, lo que permite que las técnicas PM se encuentren direccionadas a los materiales revolucionarios en un futuro en múltiples sectores.

## 1.5. CORROSIÓN

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno [45]. Por norma general se define como entorno, los líquidos o gases en contacto, aunque en ciertas ocasiones reacciones entre sólido-sólido pueden estar incluidas dentro del término de corrosión [46].

Es común el fallo de maquinarias, productos y equipos a consecuencia de la corrosión, lo que produce grandes pérdidas económicas y en numerosas ocasiones supone un peligro para el trabajador. Por ello es imprescindible la correcta elección de materiales para su aplicación y el control de los productos en el medio [13].

Existen diversas maneras de clasificar los procesos de corrosión: por morfología de ataque (ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular...), por las condiciones físicas que lo motivan (corrosión por cavitación, por corrientes vagabundas...), por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, corrosión por sales fundidas...) entre otros.

La clasificación según el mecanismo de ataque es la más importante desde el punto de vista científico, y fundamenta los ensayos realizados en este proyecto, por ello van a ser explicadas con mayor detalle en este apartado.

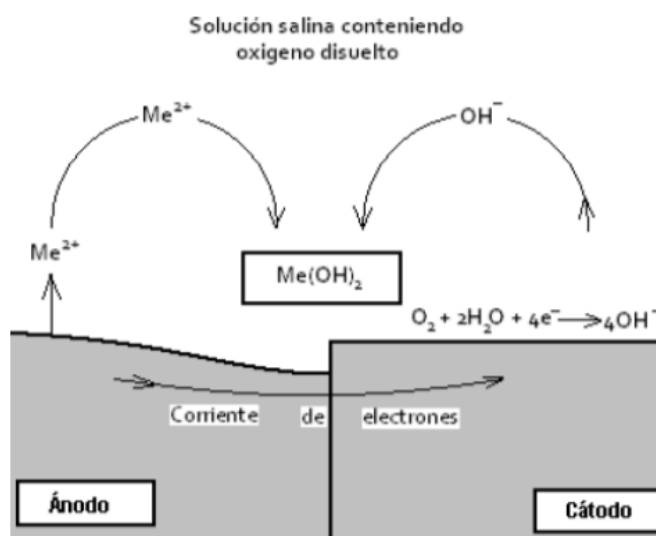
Existen dos tipos de mecanismos a través de los cuales se produce la corrosión de un material que son: corrosión electroquímica o corrosión directa [47].

### **1 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA**

Este tipo de corrosión tiene lugar cuando los materiales metálicos se encuentran en contacto directo con medios de conductividad electrolítica, como por ejemplo, el agua, la humedad propia de suelos y de la atmósfera o soluciones salinas.

Se produce una unión eléctrica entre dos metales distintos sumergidos en una solución conductora (denominada electrolito), la cual permite generar una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El electrolito permite el intercambio de aniones y cationes para mantener la electroneutralidad del medio.

El material metálico con mayor tendencia termodinámica a la disolución (zona anódica) es corroído dado que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ión positivo. Por el contrario, la zona catódica, aquella con menor tendencia a la disolución, recibe los electrones liberados en el ánodo. Se produce entonces una reacción de reducción-oxidación.



**Figura 16.** Representación esquemática del proceso de corrosión electroquímica en un medio básico

Por lo tanto, la corrosión electroquímica se debe a la actuación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, y está demostrado que los fenómenos electroquímicos contribuyen en mayor proporción al fallo de los metales en comparación con la corrosión directa, la cual se explica a continuación.

## **F CORROSIÓN DIRECTA**

La corrosión directa es también conocida como corrosión seca o corrosión a alta temperatura. Este tipo de corrosión tiene lugar cuando el metal opera a alta temperatura, en contacto directo con gases y vapores calientes, es por ello que no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica.

El mecanismo de corrosión consiste en la reacción química directa entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el  $O_2$ , lo que genera la

formación de películas de óxido sobre la superficie metálica. De tal forma, si esta capa de óxido no se funde o volatiliza a la temperatura de operación del material, es capaz de generar un efecto barrera entre el metal y el gas agresivo, lo que dificulta en mayor medida el contacto entre ambos, a diferencia de la corrosión electroquímica.

Por lo tanto, la selección de materiales metálicos resistentes a este tipo de corrosión se basa en escoger una aleación capaz de generar, en el medio y a la temperatura de trabajo adecuados, capas de productos de corrosión que impidan lo máximo posible el contacto entre el metal y el medio de ataque, es decir, capas de productos óxidos con capacidad protectora, como es el caso del material en base de Ti estudiado en este proyecto.

### **1.5.1. CORROSIÓN DEL TITANIO Y ALEACIONES**

El Ti y sus aleaciones son aptas para su aplicación en entornos considerados desde ligeramente corrosivos hasta aquellos que presenten una elevada corrosión electroquímica. Esto se debe a la formación de una capa de óxido químicamente estable, de elevada adherencia y altamente protectora sobre la superficie del metal. Por ello, sus aleaciones presentan la mayor resistencia a corrosión en múltiples entornos; tanto marinos como biológicos o industriales. Las aleaciones de Ti son capaces incluso de resistir gases de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) o de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) hasta temperaturas de  $260^{\circ}C$  [48].

El Ti posee una alta afinidad con el oxígeno, lo que permite una formación instantánea y espontánea de una capa de óxido al entrar en contacto con el aire o la humedad. Para tener una idea de la capacidad protectora de dicha capa, si por alguna circunstancia ésta se dañara, es capaz de regenerarse instantáneamente incluso si se encuentra expuesta en contacto con el agua o la humedad del ambiente.

En función de las condiciones del entorno, la capa superficial de óxido puede presentar variaciones en su composición, espesor o naturaleza. Generalmente en ambientes acuosos la capa de óxido formada es de  $TiO_2$ , aunque también se pueden originar películas de  $Ti_2O_3$  y  $TiO$ . En condiciones de trabajo a alta temperatura en contacto con el aire se suele propiciar la formación de  $TiO_2$ , con estructura altamente cristalina, conocido como rutilo, mientras que a temperaturas bajas éste óxido de  $TiO_2$  se genera en la forma más amorfa, comúnmente conocido como anatasa.

# **CAPÍTULO 2:**

## **MOTIVACIÓN Y**

## **OBJETIVOS**

## 2.1. MOTIVACIÓN

El titanio es un material que presenta excepcionales propiedades estructurales y alta resistencia a la corrosión, pero su elevado coste limita su aplicación en diversos sectores industriales. La principal aplicación del Ti se encuentra en la industria aeroespacial, junto con la médica, militar y la deportiva de alta competición, donde la impetuosa necesidad de obtener buenas prestaciones y un alto rendimiento, justifican el precio del material.

El costoso proceso de obtención del Ti a partir de sus óxidos y la dificultad de procesarlo en condiciones que eviten su contaminación, contribuye a elevar el coste. Además, mediante el procesado convencional se generan grandes desperdicios de material y son necesarias fases de mecanizado para adecuar la superficie final del producto; esto encarece, aún en mayor medida, el proceso de producción.

Existe un creciente interés por introducir las aleaciones de Ti en otros sectores industriales, los cuales se encuentran dominados por el aluminio, el acero o el hierro. Pero para ello es necesario desarrollar primero técnicas que permitan la reducción de costes.

Las técnicas pulvimetalúrgicas parecen ser el método idóneo para lograrlo, ya que minimizan desperdicios de material y permiten obtener buenos acabados superficiales. Esto posibilita la eliminación de posteriores etapas de mecanizado, que suponen además de un coste adicional, un riesgo de deterioro del material debido a la posible contaminación del mismo al entrar en contacto con los usillos de corte. Por otro lado la pulvimetalurgia evita problemas que presenta el procesado por metalurgia convencional, ya que evita la segregación de intermetálicos y dota a los materiales de gran homogeneidad microestructural.

La combinación de un procesado pulvimetalúrgico junto con la introducción de aleantes de bajo coste, lograría el objetivo de expandir este material a otros sectores. Esta es la finalidad última de este trabajo, analizar las propiedades de la aleación Ti7Fe, sobre la cual no existen estudios previos que evalúen su comportamiento a corrosión, y encontrar posibles aplicaciones en un futuro.

Por lo tanto, si se lograra desarrollar un proceso óptimo que permita obtener productos de Ti con buenas propiedades y disminuir costes de fabricación, se abrirían las puertas del Ti hacia otros sectores como el de la automoción o los productos de consumo.

## 2.2. OBJETIVOS

El objetivo del estudio es desarrollar un procesado pulvimetalúrgico de bajo coste para la aleación Ti-7Fe y comprobar si su comportamiento a corrosión es comparable con la aleación que domina el mercado, Ti6Al4V.

El estudio se ha focalizado en su resistencia a corrosión ya que es una de las principales características por la que el Ti destaca y lo que hace de él un material altamente codiciado en múltiples sectores industriales. Para ello se han planteado los diferentes objetivos:

- Desarrollar dos posibles procesos de fabricación mediante técnicas pulvimetalúrgicas de bajo coste que permitan la homogeneidad de la microestructura y confieran buenas propiedades. Para estudiar la homogeneidad de la microestructura se han analizado los materiales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Estudiar su comportamiento a corrosión. Para ello se ha tenido en consideración los dos posibles mecanismos de ataque. Para estudiar la corrosión electroquímica se han realizado análisis mediante curvas de polarización. Para estudiar la corrosión directa se han realizado ensayos de corta duración en un sistema termogravimétrico y ensayos de larga duración en horno de mufla.
- Analizar el material mediante difracción de rayos X (DRX) para la obtención de resultados concluyentes del ensayo en horno de mufla.
- Estudiar sus propiedades físicas (densidad) y propiedades mecánicas (dureza) para completar el estudio hacia otras prestaciones.

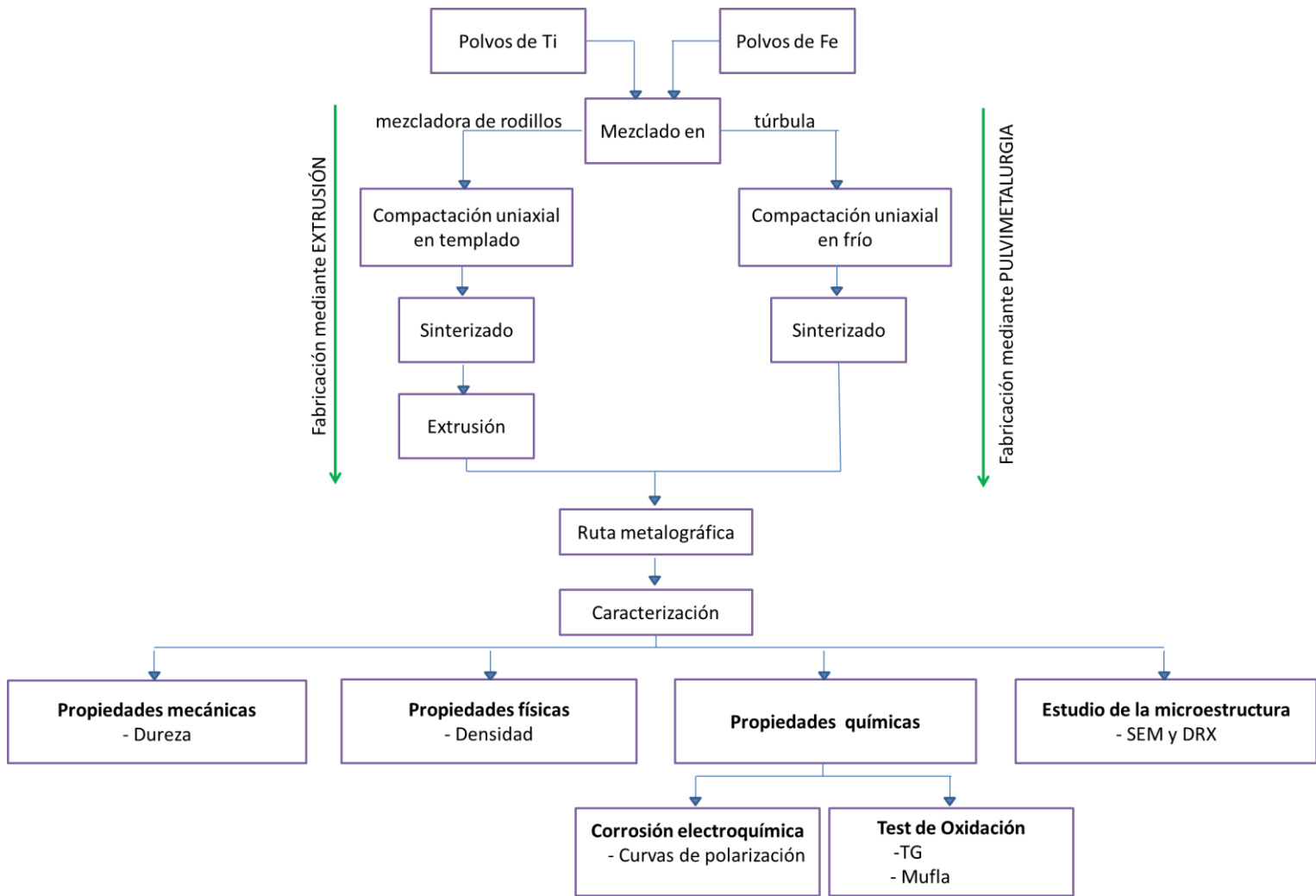


# **CAPÍTULO 3:**

## **PROCEDIMIENTO**

### **EXPERIMENTAL**

En la figura 17 se observa de forma esquemática la secuencia del desarrollo experimental:



**Figura 17.** Esquema del desarrollo experimental

Para evitar posibles confusiones en próximos apartados cuando se haga referencia al material fabricado mediante extrusión, es el que se corresponde con el material que sigue la ruta situada a la izquierda del diagrama. Es de importante relevancia entender que ambos materiales han sido fabricados mediante técnicas pulvimetalúrgicas, pero tan solo uno de ellos posee una etapa adicional de extrusión. A pesar de ello, el procedimiento experimental seguido se describe con mayor detalle en el siguiente apartado.

### 3.1. MATERIALES DE PARTIDA

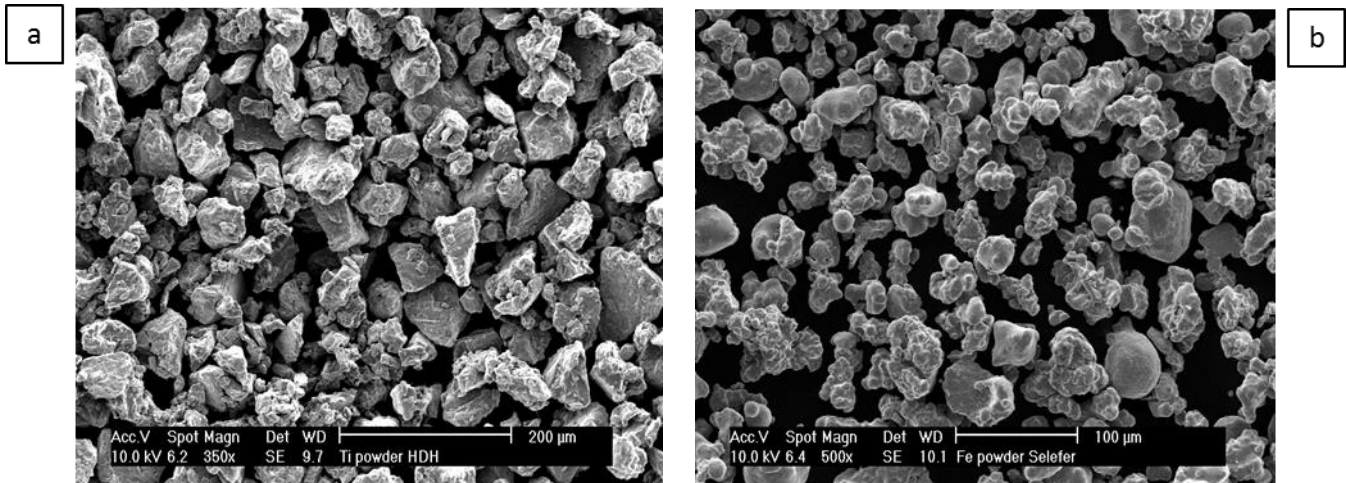
A continuación se muestra una breve caracterización del polvo y se proporcionan algunos datos de interés como su fabricante o tamaño de partícula. También se explica detalladamente los dos procesos de fabricación seguidos para obtener el material de partida.

#### Caracterización del polvo

La aleación de Ti con un contenido de 7% en peso de Fe se obtuvo a partir de los polvos elementales que se muestran a continuación:

Polvos de Ti HDH (Hydride-Dehydride) fabricados por el grupo GfE con tamaño de partícula  $<75 \text{ m}\mu$ .

Polvos de Fe Selefer (Pometon) con tamaño de partícula  $<57 \text{ m}\mu$ .



**Figura 18.** Caracterización del polvo con MEB de a)Ti y b)Fe

En la figura 18 se observan las imágenes de los polvos elementales obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) donde se puede apreciar que ambos polvos presentan una morfología irregular. Este tipo de morfología favorece la etapa de compactación uniaxial en el procesamiento mediante tecnología de polvos convencional.

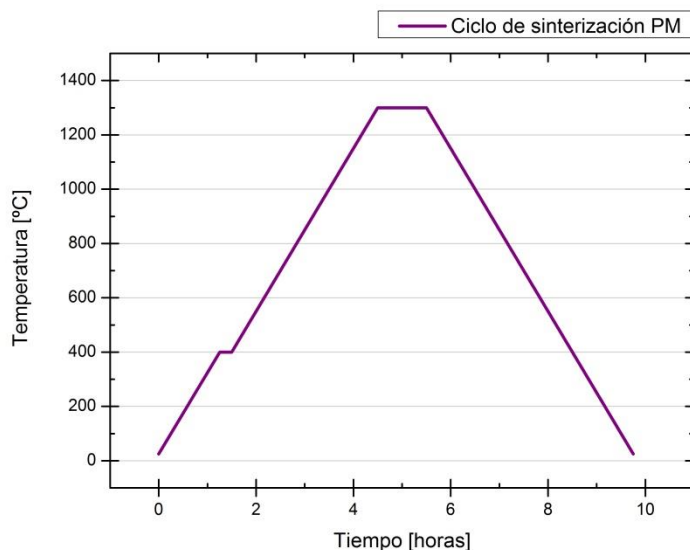
#### Fabricación de probetas mediante pulvimetalurgia convencional

La mezcla de Ti-7Fe se obtuvo mezclando los polvos elementales durante 30 minutos a temperatura ambiente en un mezclador tipo Túrbula, para obtener una composición final lo más homogénea posible.

Las probetas fueron fabricadas siguiendo el proceso de compactación y sinterización convencional. La compactación en frío se llevó a cabo mediante una prensa manual uniaxial de la marca Specac. Fueron introducidos 2.5 g de polvo en una matriz

cilíndrica de 16.09 mm de diámetro que previamente había sido lubricada con estearato de zinc. La carga aplicada para la compactación fue de  $7 \text{ t/cm}^2$ .

Las piezas en verde resultantes fueron sinterizadas siguiendo el ciclo térmico mostrado en la figura 19 que consta de: rampa inicial de calentamiento a una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $400^\circ\text{C}$ , meseta isotérmica a  $400^\circ\text{C}$  durante 15min (para eliminar posibles restos de lubricante), rampa a la misma velocidad que la anterior hasta  $1300^\circ\text{C}$  y mantenimiento de esta temperatura durante 1h, para finalizar con un enfriamiento a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente. Este ciclo térmico se llevó a cabo en un horno de alto vacío que alcanza una presión de  $10^{-5}$  mbar tras una etapa previa de bajo vacío donde se alcanza una presión de  $10^{-2}$  mbar.



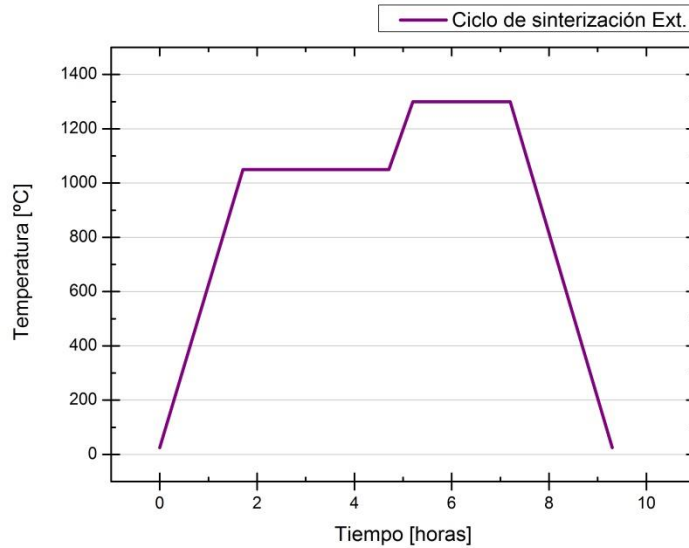
**Figura 19.** Ciclo térmico de sinterización de las probetas fabricadas mediante PM

Las probetas resultantes tenían unas dimensiones aproximadas de 16 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

#### Fabricación de probetas mediante extrusión

La mezcla de Ti7Fe fue enviada a Nueva Zelanda para que la facultad *School of Engineering (University of Waikato)* fabricara las probetas mediante extrusión. Los polvos fueron mezclados durante 1 día en una mezcladora de rodillos y compactados siguiendo un prensado uniaxial en templado a  $260^\circ\text{C}$  y 400MPa de presión durante 10 minutos.

El proceso de sinterización (Figura 20) consistió en una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1050^\circ\text{C}$  con mantenimiento de temperatura durante 3h, otra rampa a la misma velocidad hasta alcanzar  $1300^\circ\text{C}$  con meseta isotérmica durante 2h, y enfriamiento libre a temperatura ambiente.



**Figura 20.** Ciclo térmico de sinterización de las probetas fabricadas mediante extrusión

Una vez que la mezcla estuvo sinterizada, se incrementó su temperatura hasta 1000°C para ser extruida a 300t de presión mediante una prensa de extrusión. La velocidad del extruido fue de 68 mm/s y el ratio de extrusión 9:1. El diámetro final del macizo cilíndrico obtenido era de 20mm.

## 3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### **RUTA METALGRÁFICA**

La metalografía es la técnica que permite el estudio de la microestructura de un metal o aleación. Un correcto estudio metalográfico puede determinar si un material ha seguido un proceso de fabricación adecuado, permitiendo relacionar la microestructura con las propiedades mecánicas y físico-químicas del material, y por consiguiente, permite determinar su duración en servicio. Se utiliza en la elaboración de materiales para la inspección de entrada, control de producción y fabricación, y para el análisis de fallos; en otras palabras, la fiabilidad del producto [22].

Para ello es necesario trazar una correcta ruta metalográfica, es decir, preparar de forma adecuada la superficie de la probeta, ya que de no ser así puede llevar a conclusiones erróneas sobre la estructura y propiedades del material. El objetivo final es obtener una superficie especular apta para su estudio [23].

La ruta metalográfica seguida en este proyecto se describe a continuación:

- Toma de la muestra

El primer paso consiste en preparar la probeta y seleccionar un área de interés en función del ensayo que se desea realizar. Para ello se cortó el material de partida en una cortadora metalográfica de precisión, la cual suministra líquido lubricante durante el proceso abrasivo y como disco de corte se seleccionó uno de diamante; para procurar minimizar el daño microestructural.

- Montaje de las probetas

Este paso se llevó a cabo tan sólo en las probetas estudiadas al microscopio, difracción de rayos X y ensayos de macrodureza. Para ello se realizó un montaje en caliente de la probeta en resina conductora proporcionada por el grupo ATM GmbH. A continuación se muestra una imagen del resultado obtenido tras el montaje:



**Figura 21.** Probetas embutidas en resina conductora

- Desbaste

Persigue el objetivo de lograr una superficie lisa y de eliminar impurezas, grasas y la posible capa pasiva existente de la superficie del material. En el caso del Ti la correcta ejecución de esta etapa es de gran importancia, ya que es frecuente que al elevar la temperatura (como en el ciclo de sinterización) se produzca la difusión del oxígeno en el titanio; dado lugar a la formación de una capa denominada “ $\alpha$  case” sobre la superficie que se encuentra en contacto con el aire [41].

Para eliminar correctamente esta posible capa  $\alpha$  case se desbastó la superficie con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente desde P120 hasta P1200, logrando según se avanzaba un desbaste más fino y preparando así la superficie para el siguiente paso. En la Figura 22 se puede apreciar la numeración de todas las lijas abrasivas utilizadas.

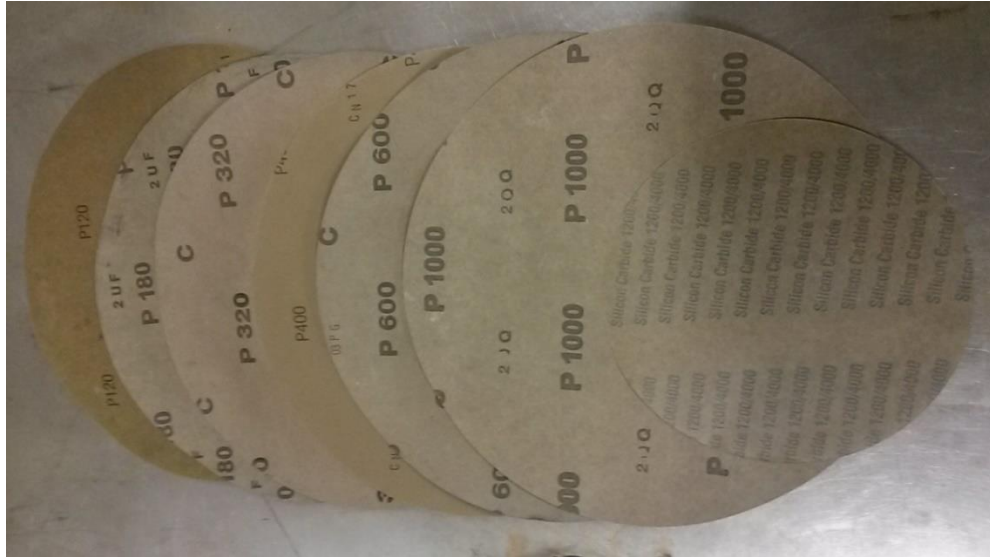


Figura 22. Lijas de carburo de silicio empleadas

- Pulido  
Consiste en eliminar de la superficie todas las rayas finas que se han producido en la operación anterior, para lograr un acabado brillante con efecto espejo. Para ello se utilizaron dos paños y suspensiones de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 1 y  $0.3\mu\text{m}$  respectivamente. Para la inspección superficial con MEB se aplicó una última etapa de pulido mediante gel de sílice para obtener un mejor acabado superficial.
- Limpieza de la superficie  
Para lograr la superficie especular deseada se introdujeron las probetas en etanol y se realizaron baños de ultrasonidos durante 15 minutos aproximadamente; asegurando la correcta eliminación de cualquier resto de alúmina o suciedad de la superficie a ensayar.

En todos los ensayos explicados a continuación la superficie de las probetas ha sido trabajada con anterioridad siguiendo la ruta metalográfica descrita.

## F ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS: DENSIDAD

Para determinar la densidad del material sinterizado se han tenido en cuenta los valores de densidad geométrica (tanto de la pieza en verde como de la pieza sinterizada), densidad aportada por el picnómetro de helio y densidad teórica.

La densidad teórica ( $\rho_{teo}$ ) es calculada mediante la regla de las mezclas (Ecuación 1) y proporciona el valor ideal de la densidad que se desea alcanzar:

$$\rho_{teo} = f_{vol1} \cdot \rho_1 + f_{vol2} \cdot \rho_2 \quad \text{Ecuación 1}$$

donde  $f_{volX}$  es la fracción en volumen de cada elemento aleante y  $\rho_X$  su densidad

La densidad con el picnómetro de helio se ha medido con equipo AccuPyc 1330 Pycnometer del fabricante Micromeritics. La medida de densidad se realiza indirectamente a partir de la medida de presión en dos cámaras de volumen calibrado en las que se produce una expansión isoterma de He comprimido que provoca la disminución de presión. Conociendo la presión inicial, la presión final y los volúmenes calibrados de las cámaras, se puede calcular el volumen de la muestra [9]. El equipo requiere la introducción del peso de la probeta, para lo que se empleó una balanza de precisión con una resolución de  $10^{-4}$  g. Con estos datos el equipo es capaz de calcular la densidad y su desviación típica.

El picnómetro de He nos aporta información relativa a la porosidad cerrada, ya que este gas atraviesa los poros abiertos del material y no los tiene en cuenta en el cálculo.

La densidad geométrica ( $\rho_{geo}$ ) es obtenida a partir de las dimensiones y masa de las diferentes probetas, medidas con un calibre y una balanza de precisión respectivamente. Esta densidad nos indica la porosidad total del material, su ecuación es la siguiente:

$$\rho_{geo} = \frac{M}{V} = \frac{M}{2\pi r^2 e} \quad \text{Ecuación 2}$$

siendo M la masa, V el volumen, r el radio y e el espesor de la pieza.

Por último a partir de la densidad teórica ( $\rho_{teo}$ ) que es calculada mediante la regla de las mezclas (Ecuación 1) y la densidad experimental obtenida o bien mediante el picnómetro de helio o mediante la densidad geométrica (Ecuación 2), se calcula la densidad relativa ( $\rho_r$ ) en tanto por ciento (Ecuación 3).

$$\rho_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teo}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

En pulvimetalurgia es habitual expresar el valor de la densidad relativa ya que permite conocer la porosidad del material. Se puede diferenciar entre tres tipos de porosidad: abierta, cerrada y total.

La porosidad total del material queda determinada mediante la siguiente expresión:

$$P_{TOTAL} = 100 - \frac{\rho_{geo}}{\rho_{teo}} \cdot 100 = 100 (1 - \rho_r) \quad \text{Ecuación 4}$$



La porosidad cerrada del material se calcula mediante la ecuación 5:

$$P_{CERR} = 100 - \frac{\rho_{pic.He}}{\rho_{teo}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

donde la  $\rho_{pic.He}$  se corresponde con la densidad proporcionada por el picnómetro de helio

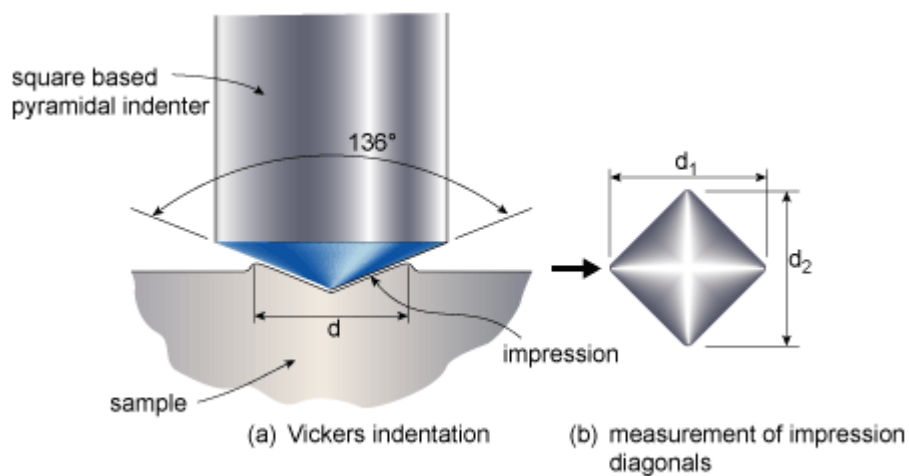
Por lo tanto, la porosidad abierta es la diferencia entre la porosidad total y la porosidad cerrada, como indica la ecuación 6:

$$P_{ABIER} = P_{TOTAL} - P_{CERR} \quad \text{Ecuación 6}$$

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: DUREZA

Para el estudio de la dureza se utilizó un durómetro de la marca Wilson Wolpert modelo 930, en el que se colocó un indentador Vickers, el cual se caracteriza por su forma de pirámide de base cuadrada como se observa en la figura 23-a. Este ensayo permite medir la macrodureza de casi todos los materiales metálicos y cerámicos sin importar su espesor [42]. No se realizaron ensayos de microdureza debido a la inexistencia de intermetálicos en el material.

El penetrador Vickers con punta de diamante aplica una carga perpendicular a la superficie de la que se desea conocer la dureza. Esta carga se aplica durante un tiempo determinado, normalmente de 10 a 15 s, y se retira; dejando impresa una huella más o menos cuadrada sobre el material. Para conocer la dureza del material se procede a la medición de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  mostradas en la figura 23-b. El equipo es capaz de calcular la dureza del material en unidades HV [ $\text{kg/mm}^2$ ] siguiendo la expresión mostrada en la ecuación 7.



**Figura 23.** a) forma del indentador piramidal Vickers, b) huella de una impresión y medidas de las diagonales [42]

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde P es la carga aplicada y d la media aritmética de las diagonales d1 y d2

Para el estudio de la macrodureza del material Ti-7Fe fabricado por diferentes vías se realizaron 5 indentaciones sobre cada probeta tanto en la sección transversal como longitudinal de las mismas, con la finalidad de comprobar la isotropía del material y la veracidad de los valores obtenidos.

## **F ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA**

### ▪ Microscopía óptica

Gracias a un microscopio óptico con cámara de alta resolución se obtuvieron imágenes a distintos aumentos (x5 y x20) de las \*secciones longitudinal y transversal de ambas muestras.

Posteriormente las probetas fueron atacadas con un ataque Kroll (6ml HNO<sub>3</sub> + 2ml HF+ 92ml de agua destilada) durante pocos segundos para revelar su microestructura.

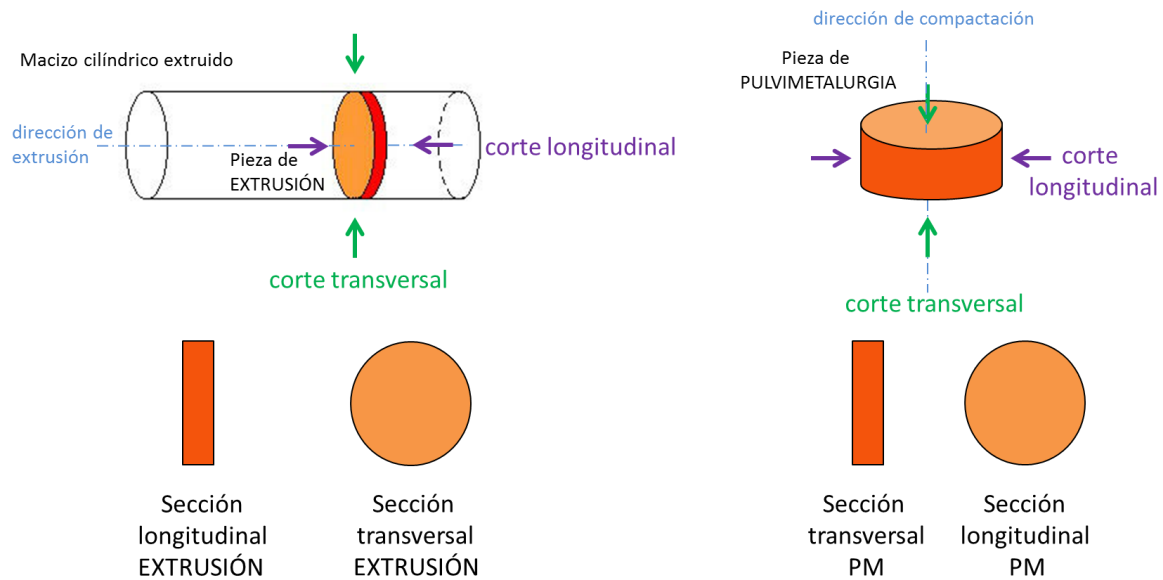
El objetivo es hallar diferencias en la microestructura del material extruido y el obtenido mediante compactación en frío.

### ▪ Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El equipo MEB que ha sido utilizado es un Philips XL-30 con un analizador EDAX DX-4 integrado. Permite realizar análisis semi-cuantitativos de la composición química de las muestras introducidas. Estos microanálisis fueron realizados utilizando energía dispersiva de rayos-X a un voltaje en torno a los 10-15 KV para comparar las composiciones de ambas probetas [24].

Al igual que en la microscopía óptica, se tomaron imágenes a distintos aumentos de la superficie (x150, x1500, x3500) para ser comparadas con posterioridad con las probetas del ensayo de oxidación. Esta técnica permite la obtención de imágenes en función de la interacción electrón-materia. Cuanto más pesado sea el átomo bajo estudio, más electrones constituyen su última capa de valencia y por lo tanto mayor voltaje será necesario aplicar para obtener una respuesta del material. Esto se traduce en la obtención de una imagen más brillante. De este modo se puede diferenciar qué fases de la microestructura son ricas en uno u otro elemento, dado que el Fe ha de verse más brillante que el Ti, al ser más pesado.

**\*ANOTACIÓN:** Para entender correctamente posteriores resultados se debe realizar una distinción entre la sección transversal y longitudinal de la muestra que ha sido extruida y la obtenida mediante el proceso pulvimetalúrgico convencional. En la primera, la sección longitudinal es aquella que contiene a la dirección de extrusión, mientras que en la segunda la sección longitudinal puede definirse como el plano cuyo vector normal es paralelo a la dirección de compactación. Para evitar posibles errores la siguiente figura 24 lo ilustra:



**Figura 24.** Sección longitudinal y transversal de la pieza de PM y EXTRUSIÓN

## ┆ CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

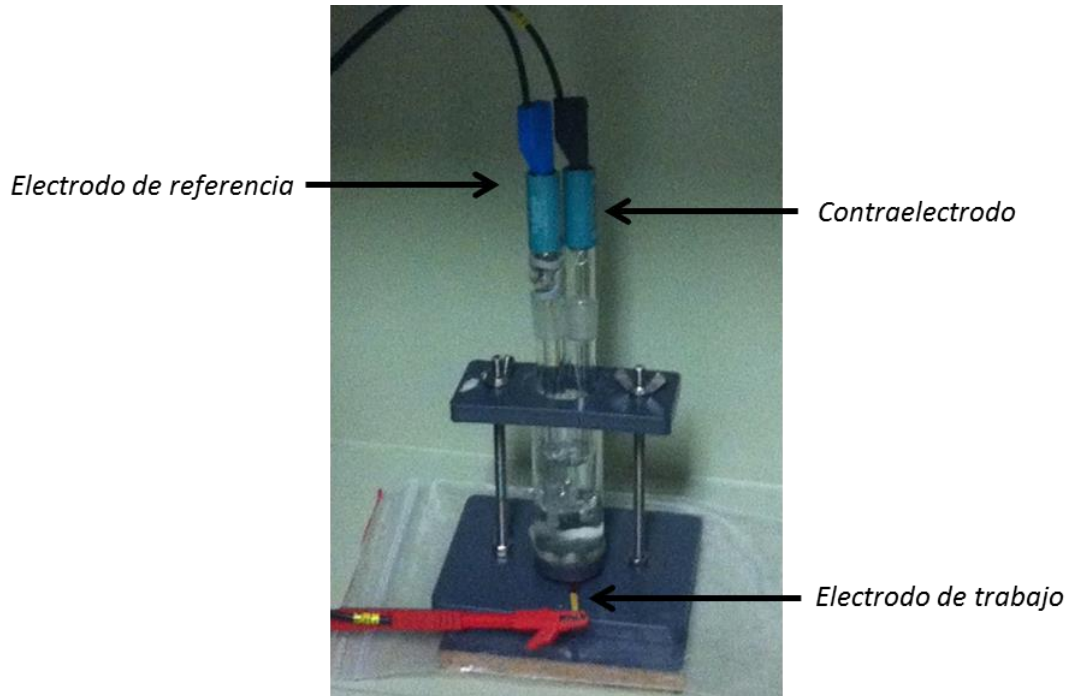
La finalidad del ensayo es comparar el comportamiento de ambas muestras procesadas por diferentes métodos (extrusión y PM) frente a la corrosión en una atmósfera aeroespacial simulada mediante la solución diluida de Harrison [0. 35%p  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + 0.05 %p NaCl]. Para ello se siguió el protocolo electroquímico descrito a continuación:

### ▪ Estabilización del potencial a circuito abierto

En primer lugar es necesario lograr la estabilización del potencial. Por ello se sumergió la probeta durante 24h en 20 ml de solución de Harrison diluida en agua destilada con un pH= 5.64.

El ensayo fue realizado a temperatura ambiente en una caja de Faraday con un potenciostato PGSTAT302N en combinación con un módulo de FRA32M, ambos de Metrohm Autolab (EcoChemie) y siguiendo la configuración convencional de tres electrodos que se muestra a continuación.

La figura 25 muestra la celda electroquímica utilizada, está compuesta por un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado, un contraelectrodo constituido por un hilo de platino y las distintas probetas de Ti7Fe (extrusión y PM) cierran el circuito como electrodo de trabajo. El área del material expuesta al electrolito fue de  $0.63 \text{ cm}^2$ .



**Figura 25.**Celda electroquímica [23]

▪ Curvas de polarización

Esta técnica permite evaluar la velocidad de corrosión y otros fenómenos involucrados en la reacción de corrosión, como la susceptibilidad de un metal ante la corrosión uniforme o ante un ataque localizado [49]. La polarización queda definida como el cambio de potencial a circuito abierto de un electrodo como resultado de hacer pasar corriente a través del mismo [24].

El procedimiento experimental llevado a cabo para la realización del ensayo fue el que se describe a continuación. Partiendo de la misma celda electroquímica mostrada con anterioridad se obtuvieron las medidas globales aportadas por el ensayo de polarización potenciodinámica. Para ello se realizó un barrido de potencial desde  $-0.14$  hasta  $1 \text{ V}$  con una velocidad de  $1 \text{ mV/s}$ . A diferencia del anterior, éste es un ensayo destructivo.

El estudio electroquímico se realizó por triplicado para cada material.

## ┆ TESTS DE OXIDACIÓN

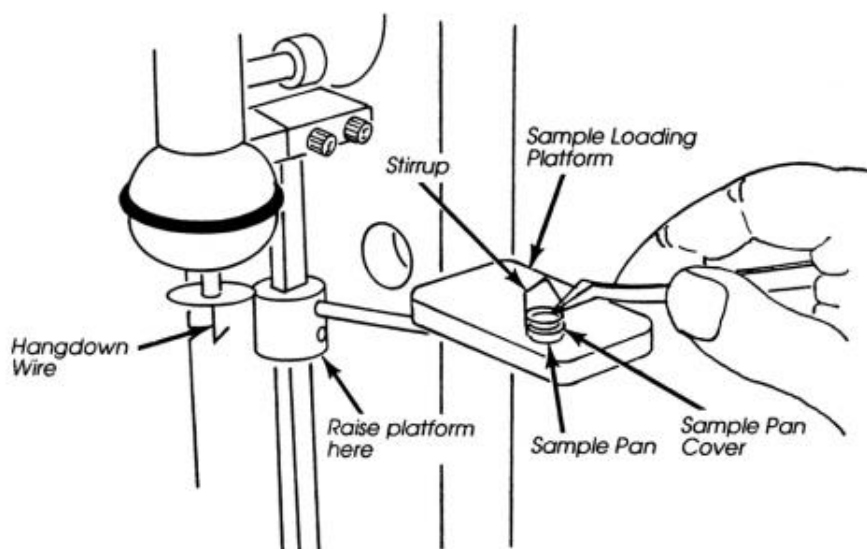
Este ensayo tiene como finalidad estudiar la cinética de formación de óxidos del material, sometiéndolo a elevadas temperaturas durante un largo periodo de tiempo en contacto con el aire. Se realizaron dos estudios, los resultados del primero permitieron tomar decisiones relativas a las condiciones del segundo. Ambos son descritos a continuación.

### ▪ Oxidación en un sistema termogravimétrico (TG)

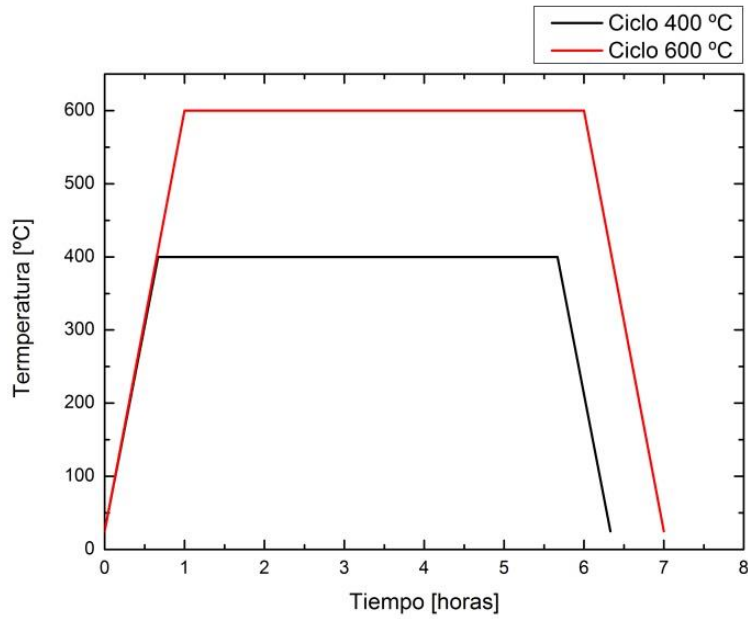
En esta técnica se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo [50].

Este ensayo se realizó en un sistema termogravimétrico con disposición de horno, concretamente el modelo Pyris 1 TGA de Perkin-Elmer. En la figura 26 se presenta una pequeña representación del equipo.

Se colocaron las muestras en un pocillo de platino de pequeñas dimensiones. El ensayo fue recreado en una atmósfera con aire y se siguieron dos ciclos térmicos: uno con calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $400^{\circ}\text{C}$ , mantenimiento de la etapa isotérmica durante 5h y enfriamiento a la misma velocidad, y otro igual que el anterior a excepción del mantenimiento isotérmico, que en este caso fue a  $600^{\circ}\text{C}$ , como muestra la figura 27.



**Figura 26.** Esquema sobre la manipulación de una muestra para situarla en el pocillo y en el interior del horno de la balanza termogravimétrica [50].



**Figura 27.** Ciclo térmico de los ensayos en el TG

▪ Oxidación en horno de mufla

Las condiciones descritas en un artículo publicado [25] fueron recreadas, para poder comparar los resultados con el material del artículo (Ti6Al4V).

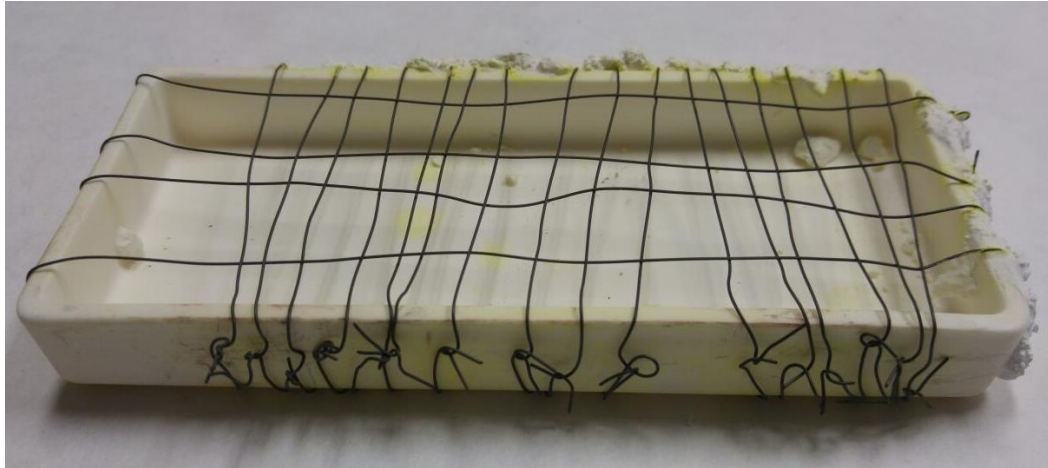
Se realizaron dos ensayos de oxidación isotérmica en aire estático durante 300h: uno a 600°C (como en la publicación) y otro a una temperatura de 530°C. Para ello se utilizó un horno de mufla en el que la calibración de la temperatura sigue la regresión:

$$T_{\text{horno}}^a = 1.14843 \cdot T_{\text{ensayo}}^a - 10.64504 \quad \text{Ecuación 8}$$

donde  $T_{\text{horno}}^a$  es la temperatura del programa y  $T_{\text{ensayo}}^a$  es la temperatura real alcanzada durante el ensayo.

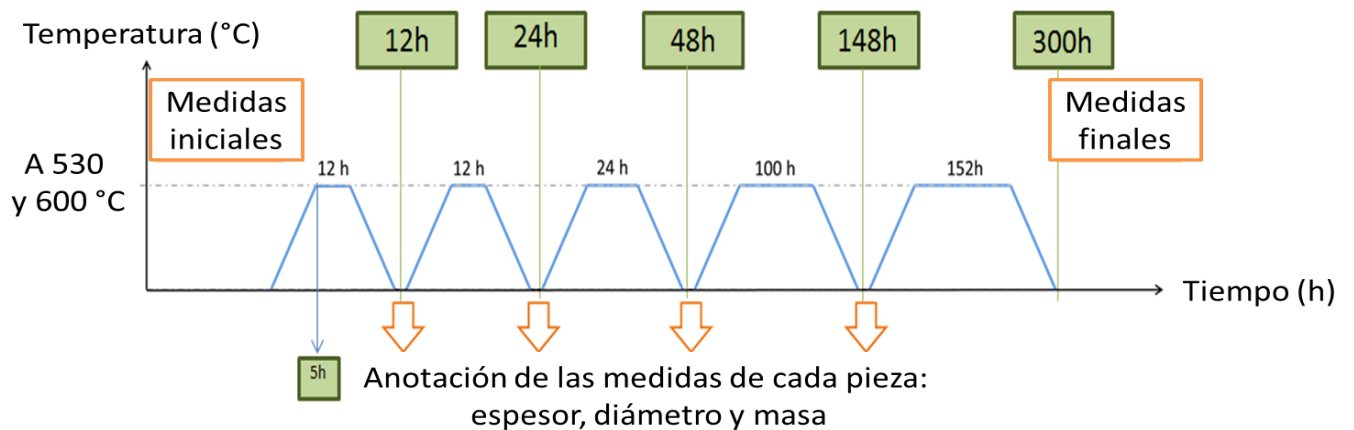
Las temperaturas anteriormente indicadas se corresponden con la  $T_{\text{ensayo}}^a$ .

Se fabricó una barquilla mediante unos hilos metálicos de superaleación INCONEL (ver figura 28) para maximizar, en la medida de lo posible, la superficie de las probetas expuestas a la atmósfera oxidante.



**Figura 28.** Barquilla fabricada con hilos metálicos de superaleación INCONEL

Los dos ensayos de 300h fueron interrumpidos a las 12, 24, 48, 148 y 300h, es decir, una vez transcurridos dichos tiempos, se dejaban enfriar las muestras en el horno para ser pesadas y medidas, y se volvían a meter hasta alcanzar el siguiente tiempo. Al final de las 300 horas se caracterizaron las muestras para estudiar los productos de oxidación por DRX y MEB. En la figura 29 se presenta un esquema aclaratorio de cómo se llevó a cabo el ensayo de oxidación.



**Figura 29.** Esquema de los ensayos de oxidación durante 300h y sus intervalos

## ┐ DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El ensayo de Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con el equipo Philips X'Pert, con ánodo de cobre como fuente emisora, utilizando una tensión de 40 kV y una intensidad de 40mA. Se realizó un barrido continuo en el intervalo  $2\theta$  desde  $10^\circ$  hasta  $120^\circ$ , con un paso de goniómetro de  $0.02^\circ$  y un tiempo de permanencia en cada intervalo de 1,2 s.

El DRX permite conocer las distintas fases cristalinas presentes en los metales y polímeros no amorfos, así como conocer los parámetros de red de los materiales estudiados.

Se sometieron a este estudio tanto el material de partida Ti-7Fe fabricado mediante pulvimetalurgia convencional como el fabricado mediante extrusión, y se analizaron también las probetas del ensayo de oxidación en mufla tras 5 y 300h a 530°C y 600°C respectivamente. Este estudio reveló diferentes características en los materiales y en su comportamiento, concordando con observaciones realizadas en el estudio mediante MEB.



# **CAPÍTULO 4:**

## **RESULTADOS Y**

## **CONCLUSIONES**

#### 4.1. PROPIEDADES FÍSICAS: DENSIDAD

Con la finalidad de asegurar la veracidad de las mediciones, los valores de la densidad y la desviación típica mostrados en la siguiente tabla fueron calculados a partir de 10 mediciones.

La densidad de la pieza obtenida mediante compactación en frío (PM) aumentó tras la sinterización como era de esperar. Se presupone que también ocurrió lo mismo en el material extruido (no se dispone de datos para contrastarlo), pero tras la etapa de extrusión la densidad debería aumentar notablemente.

|                  | Densidad geométrica [g/cm <sup>3</sup> ] | Densidad relativa de la densidad geométrica [%] | Densidad por picnómetro de He [g/cm <sup>3</sup> ] | Densidad relativa del picnómetro de He [%] | Densidad teórica [g/cm <sup>3</sup> ] |
|------------------|--|---|--|--|---------------------------------------|
| <b>PM</b>        | 4.4 ± 0.06                               | 94.7  | 4.52 ± 0.02  | 97.3                                       | 4.646 ± 0.001                         |
| <b>EXTRUSIÓN</b> | 4.65 ± 0.05                              | 100.1   | 4.66 ± 0.02  | 100.4                                      | 4.646 ± 0.001                         |

**Tabla 2.** Valores de la densidad calculados

A la vista de los resultados ambos materiales tienen una densidad muy próxima a la teórica. Pero tal y como era de esperar, la densidad relativa del material fabricado mediante extrusión es más cercana al 100% en comparación con el material pulvimetalúrgico; ya que la existencia de dos etapas (compactación + extrusión) logra la disminución de la porosidad (como demuestra la tabla 3), frente a la única etapa de compactación existente en el procesado por pulvimetalurgia convencional.

La densidad relativa del material extruido llega a superar el 100%, valor indicativo propio de una superficie homogénea y sin poros (ver tabla 2). No es coherente que la densidad real supere a la teórica, pero esto se puede deber tanto al error asociado a la medición del picnómetro de helio como al de la densidad geométrica, pero también al de la densidad teórica. La regla de las mezclas (ecuación 1) logra una buena aproximación de la última, pero no es exacta, dado que no es del todo cierta: al mezclar varios polvos, la densidad de la mezcla no es la densidad de los elementos por separado, sino que se genera un nuevo material con su propia densidad, de hecho, en el material Ti-7Fe se puede encontrar Fe en solución sólida en el Ti. Una aproximación más exacta de la densidad teórica podría realizarse con estudios de tratamiento de imagen que permitan analizar la microestructura del material. Para ello sería necesario realizar una gran cantidad de imágenes a lo largo de la superficie del material y realizar posteriormente un tratamiento de imagen de las mismas.

A partir de los datos de densidad se pueden calcular diferentes tipos de porosidad. Por lo tanto, tal y como demuestra la tabla 3 y los anteriores resultados, la porosidad abierta (ecuación 6) es superior en el material PM, y será corroborado en próximos apartados mediante microscopía óptica.

|           | Porosidad [g/cm <sup>3</sup> ] |             |             |
|-----------|--------------------------------|-------------|-------------|
|           | Total                          | Cerrada     | Abierta     |
| PM        | 5.27 ± 0.06                    | 2.66 ± 0.02 | 2.61 ± 0.03 |
| EXTRUSIÓN | 0                              | 0           | 0           |

Tabla 3. Medidas de la porosidad

## 4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS: DUREZA

La tabla 4 recoge los valores correspondientes al ensayo de dureza Vickers, bajo cargas de 10 y 30kgf mantenidas durante 15 segundos.

|           | Carga de 10 kgf [HV10] |                     | Carga de 30 kgf [HV30] |                     |
|-----------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
|           | Sección longitudinal   | Sección transversal | Sección longitudinal   | Sección transversal |
| PM        | 338 ± 32               | 332 ± 29            | 312 ± 17               | 305 ± 8             |
| EXTRUSIÓN | 347 ± 7                | 342 ± 7             | 324 ± 8                | 325 ± 16            |

Tabla 4. Valores de los ensayos de dureza Vickers

Estos resultados se han obtenido a partir de 5 mediciones repartidas sobre 2 probetas y se encuentran representados en la figura 30.

Se realizaron en primer lugar los ensayos de dureza Vickers con 30Kgf de carga y no se observaron diferencias significativas en los valores de los materiales procesados por diferentes vías. Es por ello que se decidió posteriormente realizar un ensayo de dureza con una carga inferior, de 10Kgf, aunque tampoco se observaron grandes diferencias.

La figura 30 muestra los valores obtenidos en ambos ensayos junto con la dureza HV30 del Ti-7Fe Carbonilo, el cual se corresponde con nuestro material. La dureza de este material fue estudiada con anterioridad y sus resultados fueron publicados [21], por lo que se ha decidido tomar los valores de dicho artículo como referencia. En este artículo la dureza fue obtenida directamente sobre las caras, sin hacer distinción entre las diferentes secciones (longitudinal y transversal), es por ello que en la figura 30 tan solo se debe comparar los valores del carbonilo con la sección longitudinal de PM.

El gráfico de la figura parte de las 250HV para apreciar correctamente los valores alcanzados y su desviación. A la vista de los resultados, el material fabricado mediante pulvimetalurgia convencional reproduce los valores que fueron obtenidos anteriormente, por el contrario observamos un ligero aumento de la dureza con respecto al material extruido como era de esperar.

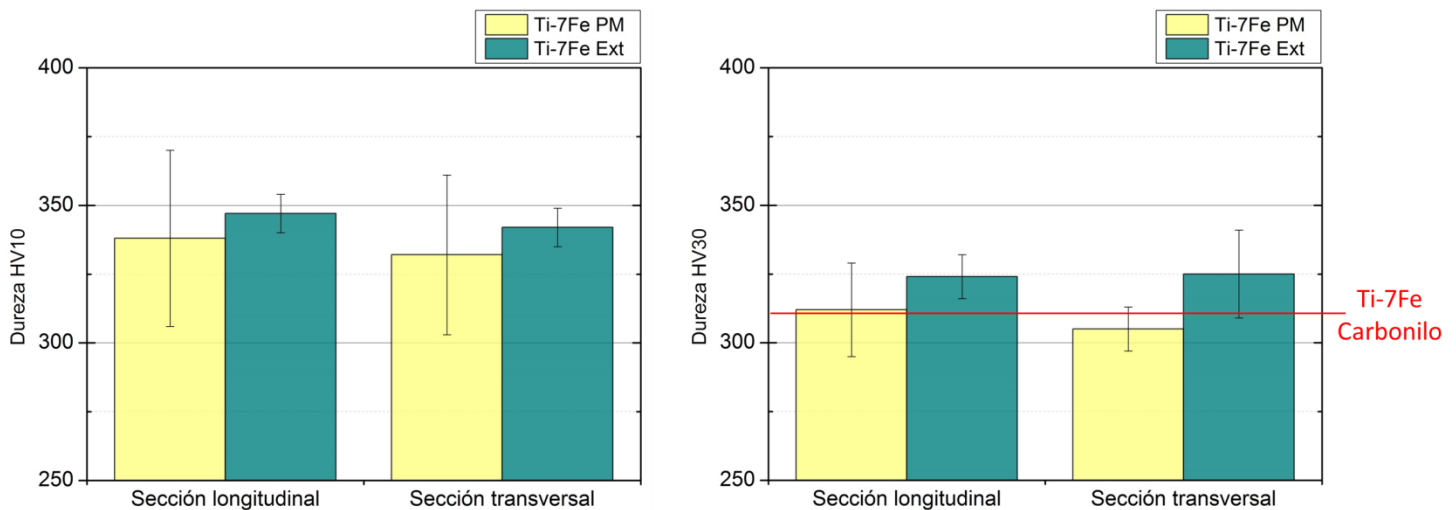


Figura 30. Gráficos con los valores de los ensayos de dureza Vickers

En el ensayo con 10kg de carga se obtuvo un mayor valor de dureza que con el de 30kg. Esto es razonable dado que la huella que deja el indentador con 10kg es de menor dimensión, lo que permite tomar una muestra de una zona más localizada, sin abarcar posibles poros o defectos que influyen directamente en la disminución de la dureza. A pesar de ello, ambos ensayos mostraron resultados similares.

Por lo tanto, dado que la sección transversal y longitudinal de cada material no difiere en gran medida la una de la otra se puede concluir que ambos procesos de fabricación han logrado un material homogéneo e isotrópico. La dureza del material extruido es siempre ligeramente superior a la del material PM; esto está directamente ligado con su menor porosidad.

El objetivo del estudio era comparar el material Ti-7Fe con el Ti-6Al-4V ya que es considerado el material de referencia; si se logra un material con las mismas prestaciones pero a menor coste permitiría su sustitución y lograría la introducción de Ti en nuevos sectores. El material Ti-6Al-4V sinterizado tiene una dureza en torno a 315HV [43], el material fabricado mediante pulvimetalurgia convencional logra igualar su dureza y el material extruido la supera. Por lo tanto los resultados aportados por el estudio son favorables para el material ensayado.

### 4.3. ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA

Para realizar el análisis de la microestructura del material que es objeto de estudio se observó mediante un microscopio óptico con cámara de alta resolución la superficie de las probetas de partida y la superficie de las mismas tras el ataque Kroll (6ml HNO<sub>3</sub> + 2ml HF+ 92ml de agua destilada), el cual permite revelar la microestructura del material. Para completar el estudio se llevó a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de barrido.

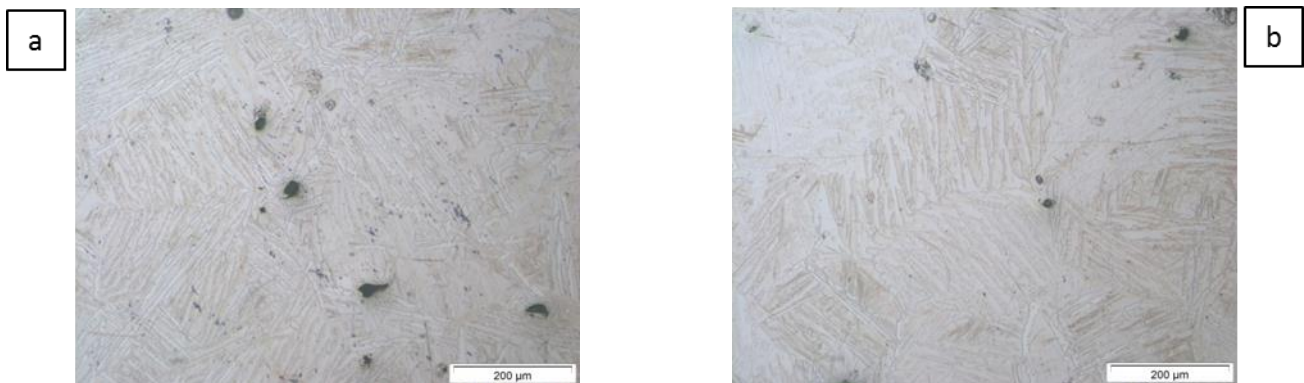
## F MICROSCOPIA ÓPTICA

### ■ Probetas atacadas mediante ataque Kroll

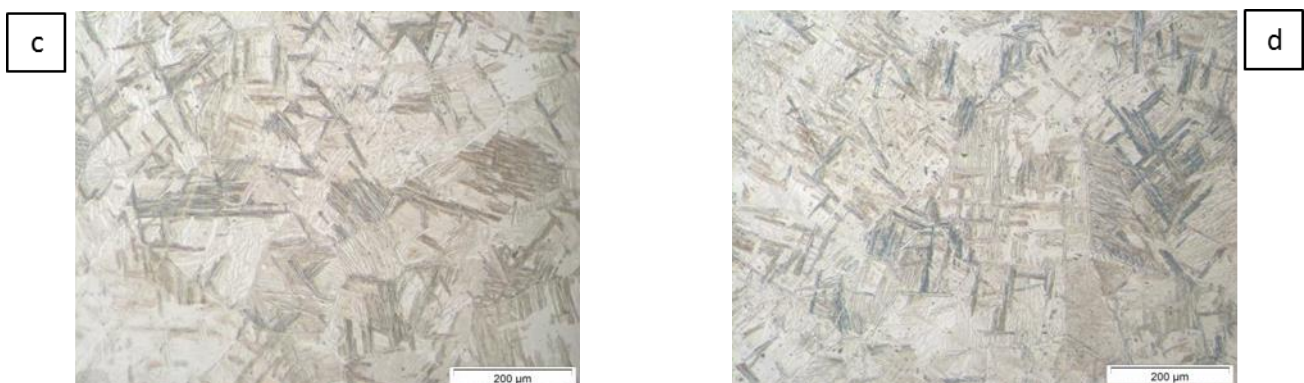
El ataque Kroll reveló la microestructura del material, y como se puede observar en las figuras 31 y 32, existen colonias con microestructuras correspondientes a  $\alpha$  y  $\beta$ . Estas colonias se distribuyen en el material extruido a lo largo de toda la superficie de la probeta con un mayor entrelazamiento entre sí, es decir, se encuentran ligadas formando redes de mayor complejidad que en el material pulvimetalúrgico. Esto se percibirá con mayor claridad en el estudio mediante microscopía electrónica de barrido.

La microscopía permite observar con claridad que la superficie del material fabricado mediante pulvimetalurgia convencional presenta porosidad; tal y como indicaron los resultados del estudio de densidad anteriormente presentados.

La porosidad puede afectar directamente a las propiedades mecánicas del material así como a su comportamiento a corrosión y oxidación. Por norma general, la porosidad disminuye las propiedades mecánicas del material. Al evaluar las propiedades mecánicas del material procesado por las diferentes vías, se ha comprobado (ver apartado anterior), que la porosidad modifica ligeramente los valores de dureza.



**Figura 31.** Imágenes del material PM tras el ataque Kroll en la sección a) transversal y b) longitudinal



**Figura 32.** Imágenes del material EXTRUDIO tras el ataque Kroll en la sección c) transversal y d) longitudinal

## **F MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) DE LAS PIEZAS ATACADAS**

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante el MEB. Las imágenes obtenidas en SE (secondary electrons) y BSE (back-scattered electrons) aportan información diferente a cerca del material. Las primeras muestran la topografía del material pero en ocasiones pueden ser confusas respecto a la microestructura, por ello se adjuntan las segundas, las cuales dan información sobre las diferentes fases presentes en el material. Estas imágenes permiten mostrar con mayor claridad lo comentado en el anterior apartado.

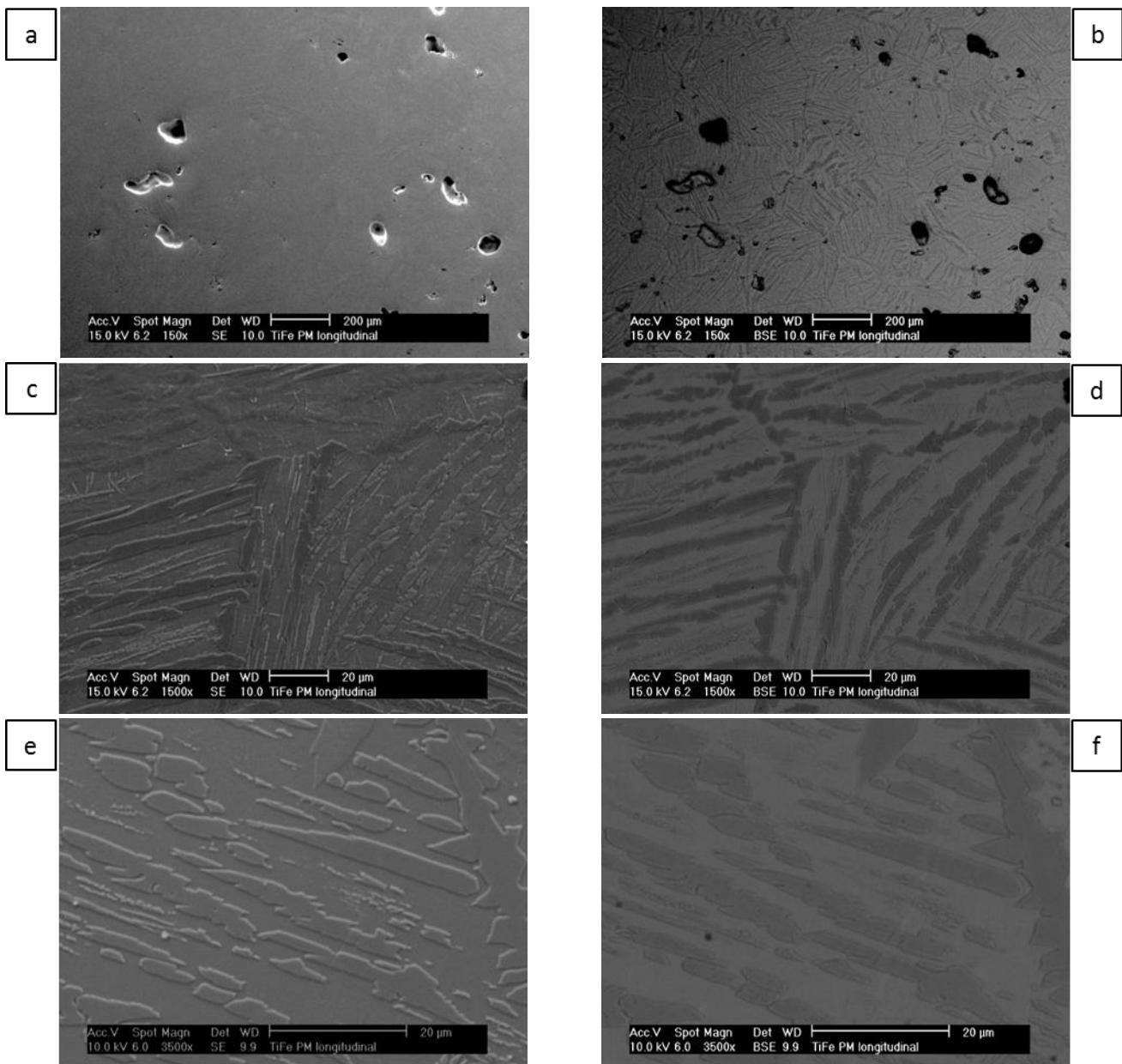
En las figuras 33 y 34 se muestran las imágenes obtenidas mediante MEB del material PM sobre la sección transversal y longitudinal, respectivamente. En las figuras 35 y 36 se presentan las imágenes obtenidas sobre el material extruido. Lo que en microscopía se distinguía como colonias de  $\alpha$  y  $\beta$ , en el MEB se vislumbra como dos fases; una clara rica en Fe y otra oscura rica en Ti. Las fases del material extruido están entrelazadas y orientadas en una dirección, la cual se corresponde con la dirección de la extrusión, mientras que en el material pulvimetalúrgico las fases se encuentran más distanciadas y no se entrecruzan como en el anterior. Analizando las imágenes se cree que en el material pulvimetalúrgico la fase  $\beta$  se ha desarrollado en mayor proporción que en el material extruido, debido al mayor distanciamiento entre las láminas de cada fase.

Para comprobarlo se intentó realizar una primera aproximación de la proporción de cada elemento en el material mediante un análisis semi-cuantitativo, el cual se ve reflejado en las tablas que se presentan a continuación de las imágenes. Dichas tablas muestran la presencia de cada elemento en tanto por ciento atómico y de masa.

Los resultados recogidos por las tablas 5-7 y 6-8 favorecen la primera hipótesis, ya que el material pulvimetalúrgico presenta mayor cantidad de fase rica en hierro, la cual se corresponde con el contraste claro de las imágenes. Esto tendrá relación directa con las diferencias en el comportamiento a oxidación. Aun así, la presencia de cada fase en el material será confirmada con mayor certeza y precisión en el estudio mediante DRX.

PULVIMETALURGIA

Sección longitudinal

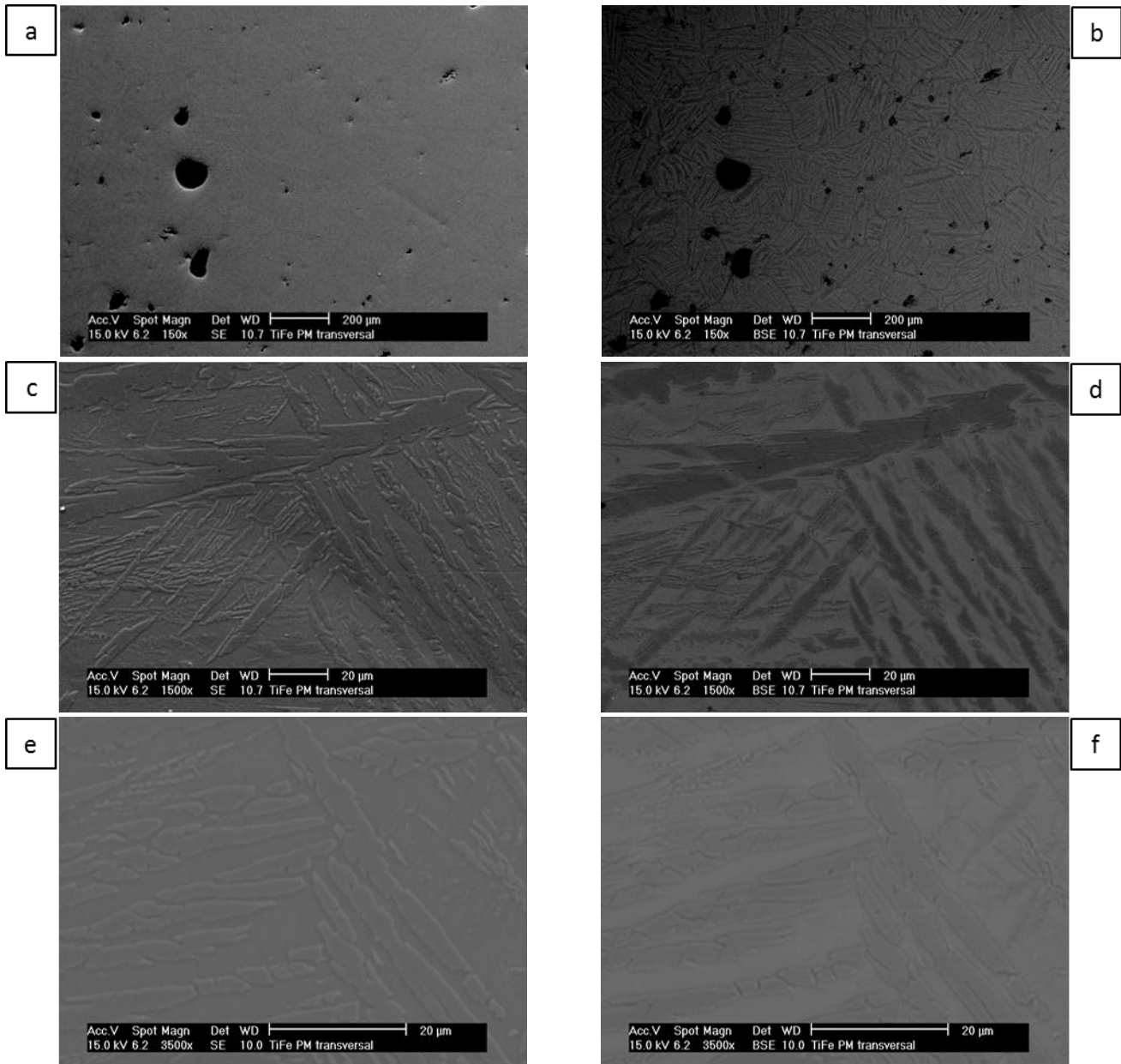


**Figura 33.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM sección longitudinal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x

| Elemento | Contraste oscuro |              | Contraste claro |              |
|----------|------------------|--------------|-----------------|--------------|
|          | % en masa        | % atómico    | % en masa       | % atómico    |
| Ti       | 98.63 ± 0.02     | 98.82 ± 0.02 | 87.52 ± 0.04    | 89.1 ± 0.04  |
| Fe       | 1.63 ± 0.02      | 1.17 ± 0.02  | 12.47 ± 0.04    | 10.89 ± 0.04 |

**Tabla 5.** Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección longitudinal del material PM

▪ Sección transversal



**Figura 34.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM sección transversal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x

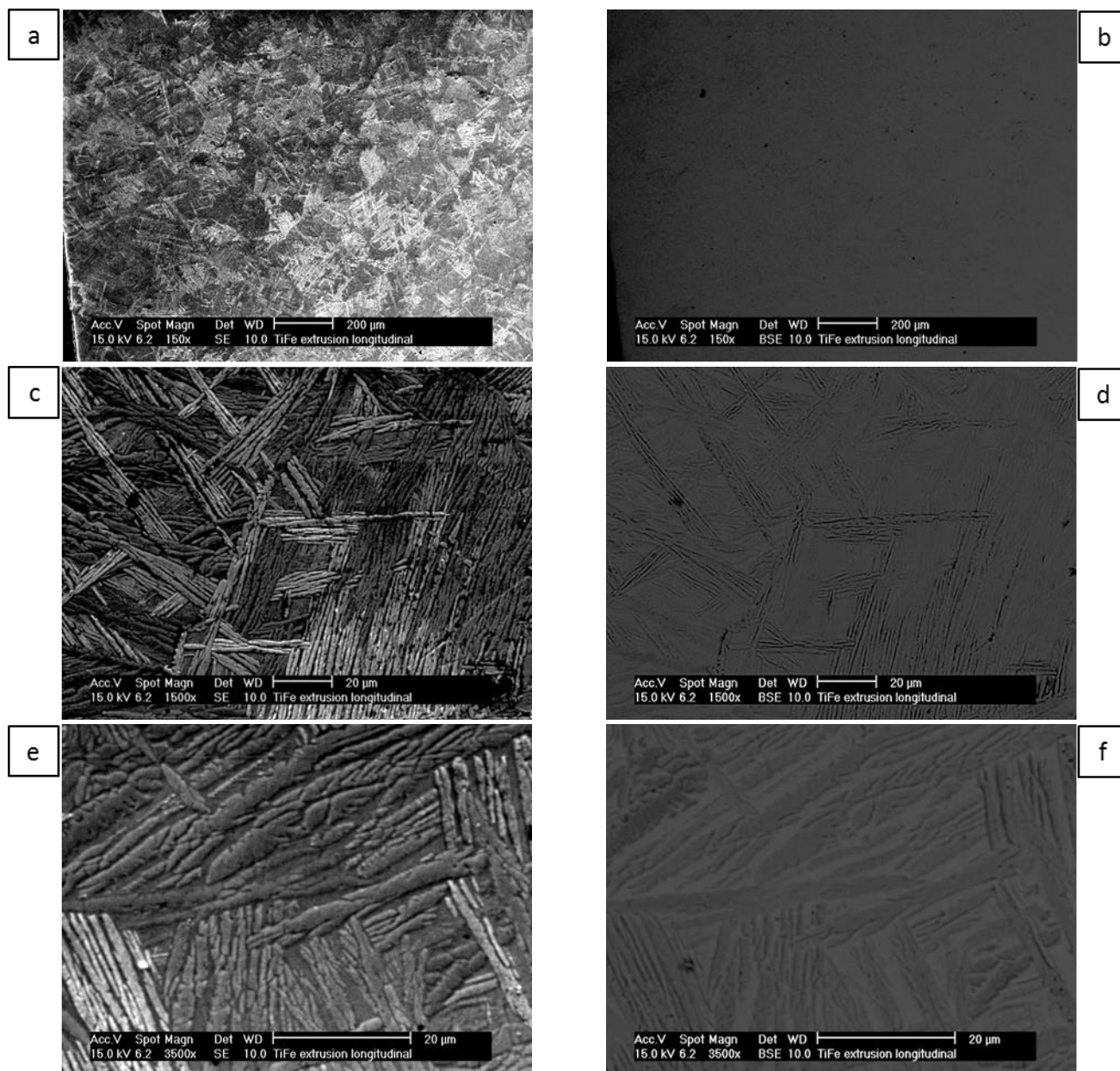
| Elemento | Contraste oscuro |                | Contraste claro |                |
|----------|------------------|----------------|-----------------|----------------|
|          | % en masa        | % atómico      | % en masa       | % atómico      |
| Ti       | $99.4 \pm 0.9$   | $99.5 \pm 0.7$ | $88.6 \pm 1.5$  | $90.1 \pm 1.4$ |
| Fe       | $0.6 \pm 0.9$    | $0.5 \pm 0.7$  | $11.3 \pm 1.5$  | $9.9 \pm 1.4$  |

**Tabla 6.** Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección transversal del material PM



## EXTRUSIÓN

### Sección longitudinal

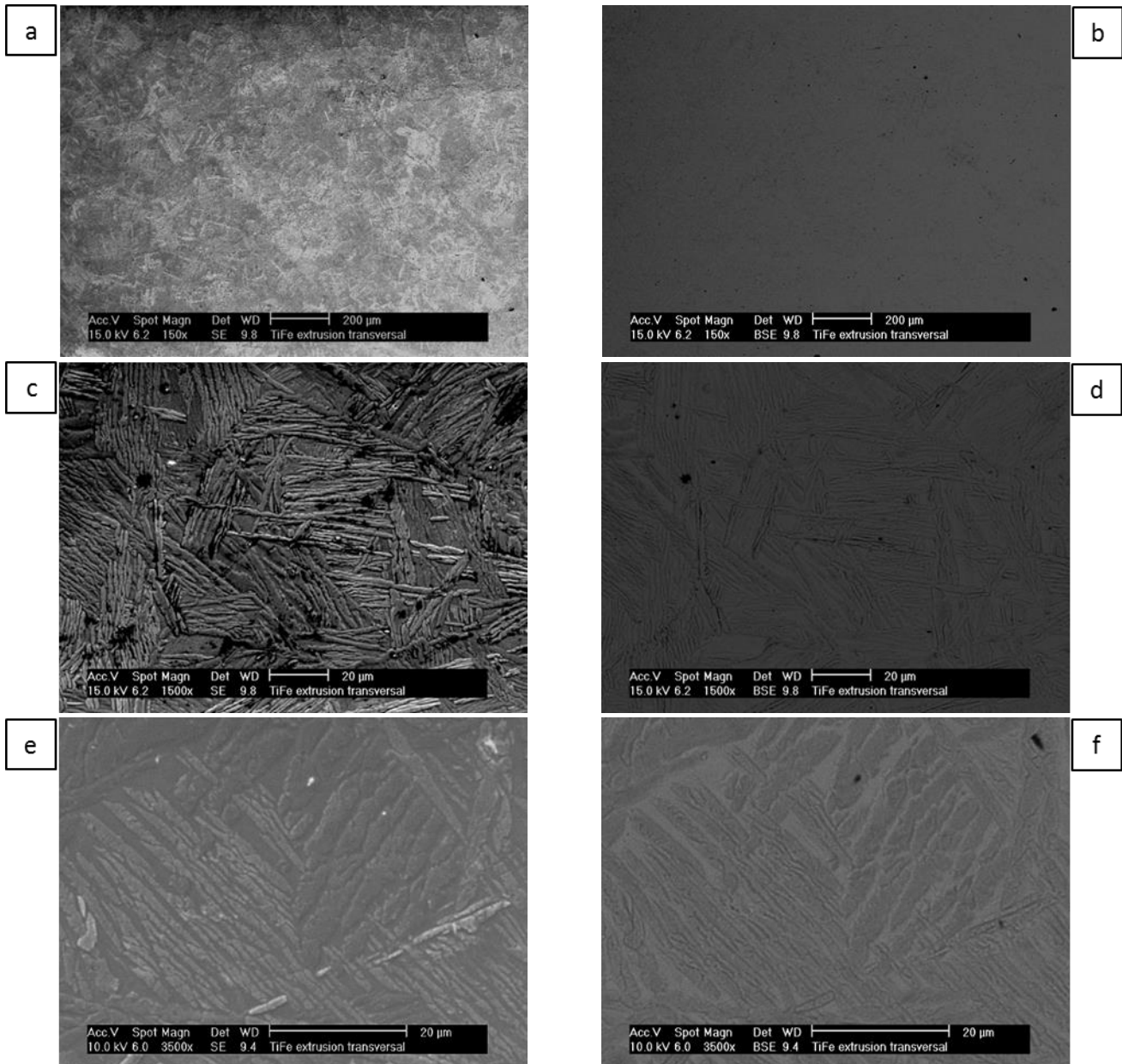


**Figura 35.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO sección longitudinal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x

| Elemento | Contraste oscuro |           | Contraste claro |                |
|----------|------------------|-----------|-----------------|----------------|
|          | % en masa        | % atómico | % en masa       | % atómico      |
| Ti       | 100              | 100       | $89.2 \pm 1$    | $90.6 \pm 0.9$ |
| Fe       | 0                | 0         | $10.7 \pm 1$    | $9.4 \pm 0.9$  |

**Tabla 7.** Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección longitudinal del material EXTRUIDO

▪ Sección transversal

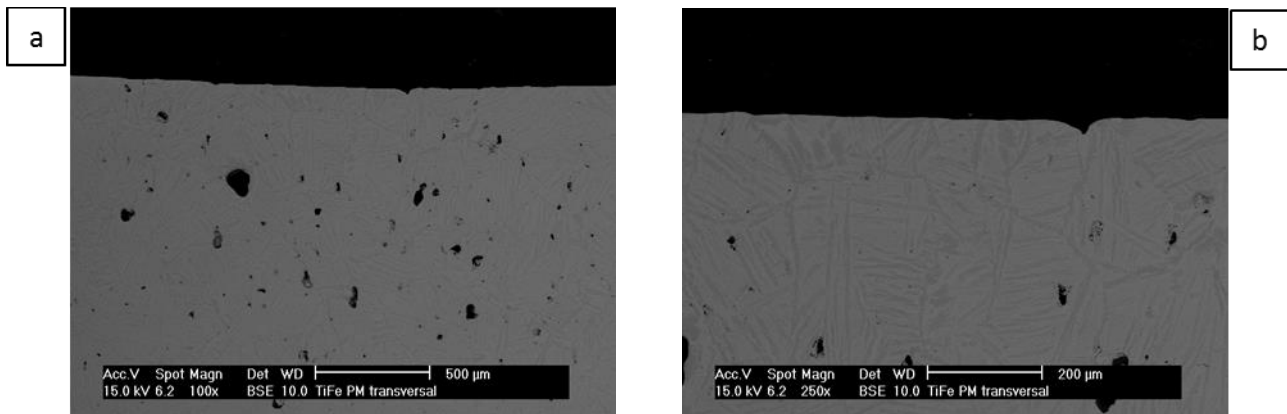


**Figura 36.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO sección transversal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x

| Elemento | Contraste oscuro |                | Contraste claro |                |
|----------|------------------|----------------|-----------------|----------------|
|          | % en masa        | % atómico      | % en masa       | % atómico      |
| Ti       | $97.1 \pm 1$     | $97.3 \pm 1.2$ | $90.5 \pm 0.6$  | $91.8 \pm 0.5$ |
| Fe       | $2.8 \pm 1$      | $2.4 \pm 0.9$  | $9.5 \pm 0.6$   | $8.2 \pm 0.5$  |

**Tabla 8.** Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección transversal del material EXTRUIDO

Se realizó también un estudio de la superficie del material fabricado mediante pulvimetalurgia convencional, para corroborar la inexistencia de la capa  $\alpha$  case mencionada en anteriores apartados. Esta capa podría llegar a ser observada en el corte transversal del material PM, pero la figura 37 muestra la inexistencia de dicha capa; cabe la posibilidad de que su formación no se haya producido en ningún momento o que mediante la fase de desbastado se haya logrado su total eliminación.

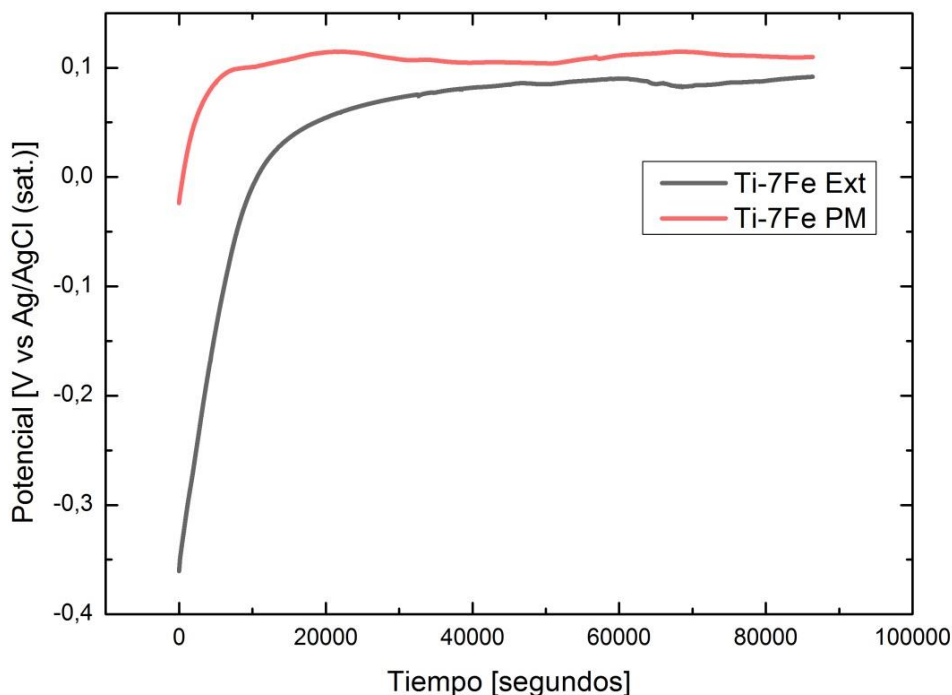


**Figura 37.** Imágenes de MEB realizadas sobre el borde de la sección transversal del material PM con a) BSE a 100x y b) BSE a 250x

La verificación de la inexistencia de la capa superficial  $\alpha$  case es de gran relevancia puesto que implica que los ensayos han sido realizados sobre el material con microestructura  $\alpha+\beta$ , asegurando la veracidad de los valores y su correspondencia directa con el material Ti-7Fe. De lo contrario se obtendrían valores distorsionados del material, proporcionados por ensayos realizados sobre una capa superficial de titanio  $\alpha$ .

#### 4.4. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

##### **F ESTABILIZACIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO**



**Figura 38.** Estabilización del potencial con respecto al tiempo

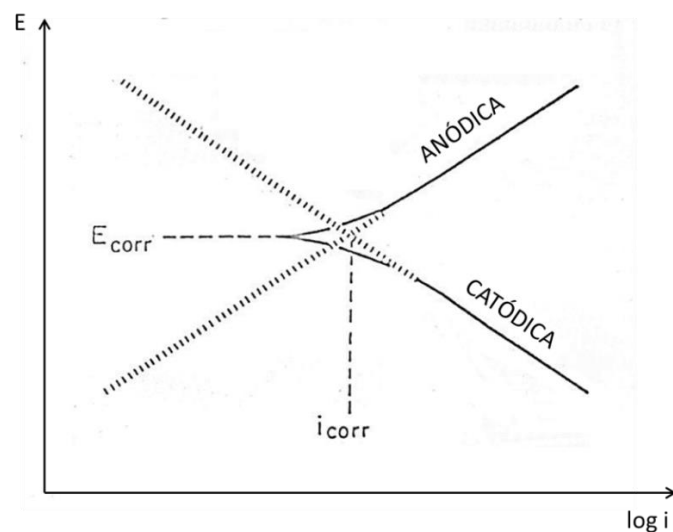
Durante la primera hora de inmersión en el electrolito de Harrison el potencial avanza desde valores negativos hacia valores positivos próximos a 0V. Este incremento es debido a la formación de una capa pasiva de óxido sobre la superficie del material, que le confiere propiedades protectoras ante la solución agresiva (0. 35%p  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + 0.05%p NaCl) en la que se encuentra inmerso. A valores más positivos de potencial, mayor barrera protectora presenta el material en el medio agresivo bajo el estudio. Esta capa es más estable y más protectora que el titanio inicial. La estabilización de dicha capa se puede observar por la estabilización del potencial. Además se sabe por estudios previos que la formación de la capa pasiva en titanio se da a potenciales en torno a 0V [26], como ocurre en este material.

Como se puede observar el potencial, una vez transcurridas 24h desde la inmersión de la muestra, es ligeramente superior en el material pulvimetalúrgico que en el extruido.

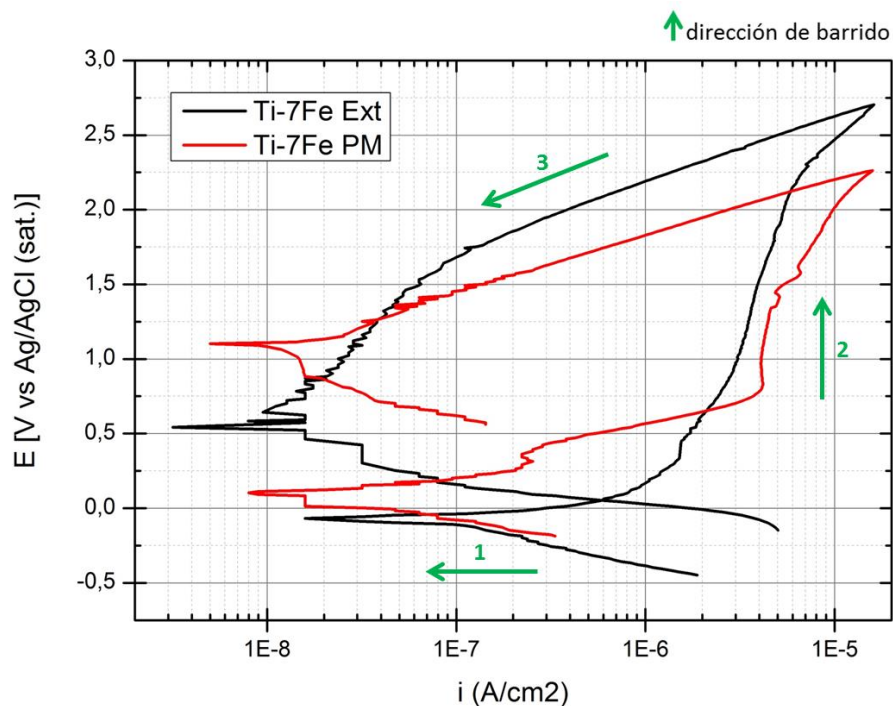
Por lo tanto, el material PM presenta unas propiedades de protección ligeramente mejores aunque no se pueden considerar relevantes ni significativas.

## F CURVAS DE POLARIZACIÓN

Previo a la presentación de los resultados se va a explicar cómo se extraen los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización. Se emplea el método de intersección de las rectas de Tafel (figura 39) mediante el cual se traza una recta tangente tanto a la curva anódica como a la catódica. El punto de intersección de ambas rectas permite obtener los valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y densidad de corrosión ( $i_{corr}$ ). Este último parámetro es directamente proporcional a la velocidad de corrosión. A valores más positivos de potencial de corrosión, mayor barrera protectora presenta el material a la corrosión electroquímica en el medio agresivo bajo estudio.



**Figura 39.** Ejemplo ilustrativo de cómo se aplica el método de intersección de Tafel [47]



**Figura 40.** Curvas de polarización del material Ti-7Fe

En la figura 40 se presentan los resultados obtenidos tanto del material procesado por PM como por extrusión. El gráfico presenta la forma convencional de un material sin picaduras puesto que el barrido de retorno (denotado como 3) se presenta a intensidades más bajas con respecto al primer barrido (denotado como 1). Ésta es propia de un material como el Ti debido a la formación la capa protectora de óxido anteriormente mencionada.

|                  | $E_{\text{corrosión}}$ | $i_{\text{corrosión}}$ | $E_{\text{protección}}$ | $i_{\text{pasivación}}$ |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>PM</b>        | 0.125                  | 1.8 E-7                | 1.125                   | 1.3E-9                  |
| <b>EXTRUSIÓN</b> | -0.08                  | 1E-7                   | 0.623                   | 1.59E-8                 |

**Tabla 9.** Parámetros extraídos de las curvas de polarización

Se observa en primer lugar que ambos materiales son resistentes a la corrosión localizada a la que han sido sometidos, aunque existen diferencias en su comportamiento. En la tabla 9 se presentan los diferentes parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización. El material PM presenta una menor velocidad de corrosión ( $i_{\text{corrosión}}$ ) y un mayor potencial de corrosión ( $E_{\text{corrosión}}$ ). En el barrido de vuelta la velocidad de pasivación ( $i_{\text{pasivación}}$ ) también es menor y su potencial sigue siendo superior al del material extruido. Por lo tanto, el material obtenido mediante compactación en frío es más noble que el extruido, ya que es capaz de protegerse ante la corrosión con una capa de óxido más protectora.

## 4.5. CORROSIÓN DIRECTA/OXIDACIÓN

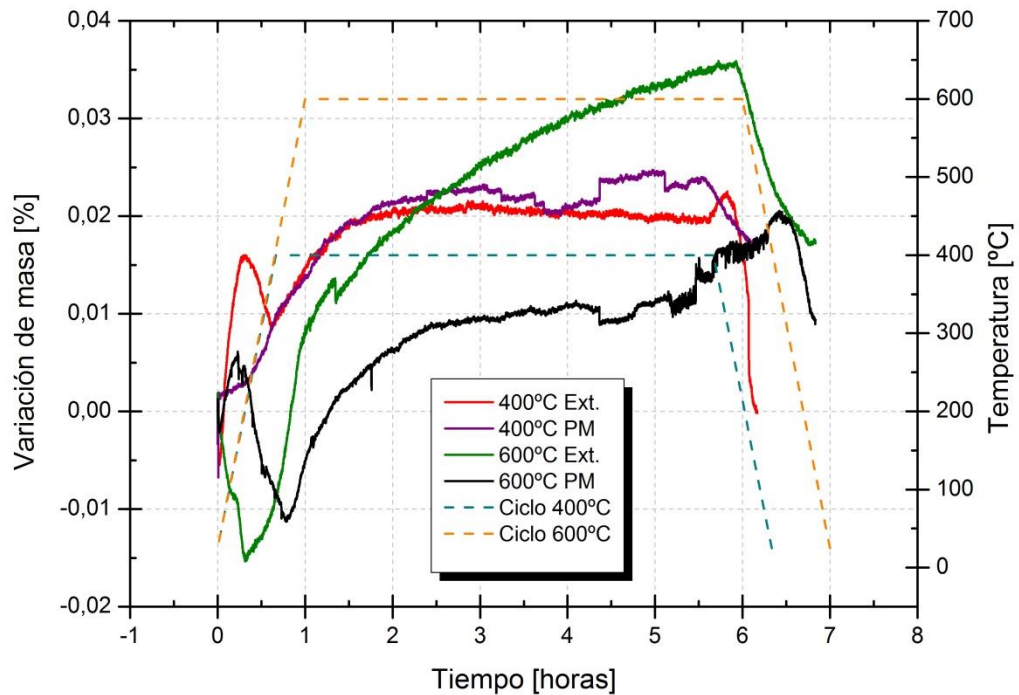
### └ OXIDACIÓN EN UN SISTEMA TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

Este ensayo desarrollado en el TG se llevó a cabo con la finalidad de estudiar las diferencias del comportamiento ante una corrosión directa de ambos materiales, de tal forma se recogió la variación de masa que sufrieron las muestras al encontrarse en contacto con el aire a diferente temperatura (ciclo de 400 y 600°C) durante 5h.

Se realizaron dos repeticiones en cada ciclo para los diferentes materiales, con el objetivo de asegurar que los resultados obtenidos fueran reproducibles. La figura 41 muestra la variación de masa en tanto por ciento en función del tiempo y el desarrollo de la temperatura de cada ciclo en función del mismo (línea punteada). De esta forma se observa que el comportamiento del ciclo a 400°C tanto de la muestra de extrusión como la de PM sigue prácticamente la misma tendencia de ganancia de masa.

Por el contrario, en el ciclo de 600°C, las curvas de los dos materiales se distancian la una de la otra, existiendo una evidente diferencia entre la ganancia de masa de ambas. Esto puede ser indicativo de que el material extruido presenta mayor predisposición para oxidarse a esa temperatura que el material pulvimetalúrgico, por lo que la formación de óxido en la superficie se generaría a mayor velocidad y daría lugar a

una capa de óxido de mayor espesor que el material PM, lo que explicaría su ganancia de masa, o también podría deberse a que a dicha temperatura existen diferentes cinéticas de formación de óxidos, dando lugar a la formación de distintos productos óxidos, que en el caso del material extruido serían más pesados que los del material fabricado mediante pulvimetalurgia convencional. Se podrán concluir las causas de esta variación con estudios posteriores. A pesar de ello las variaciones de masa recogidas son muy pequeñas por lo que los materiales muestran un comportamiento propio de un material pasivo como el Ti.



**Figura 41.** Variación de masa y temperatura del ciclo en función del tiempo

Con las probetas sometidas al ensayo se intentó realizar un estudio de los productos de oxidación obtenidos, cortando las mismas y embutiéndolas en resina conductora para poder ser estudiadas mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X, pero no fue posible debido a sus reducidas dimensiones.

Por ello se decidió realizar posteriormente un estudio de oxidación en mufla con probetas de mayores dimensiones.

## ┐ OXIDACIÓN EN HORNO DE MUFLA

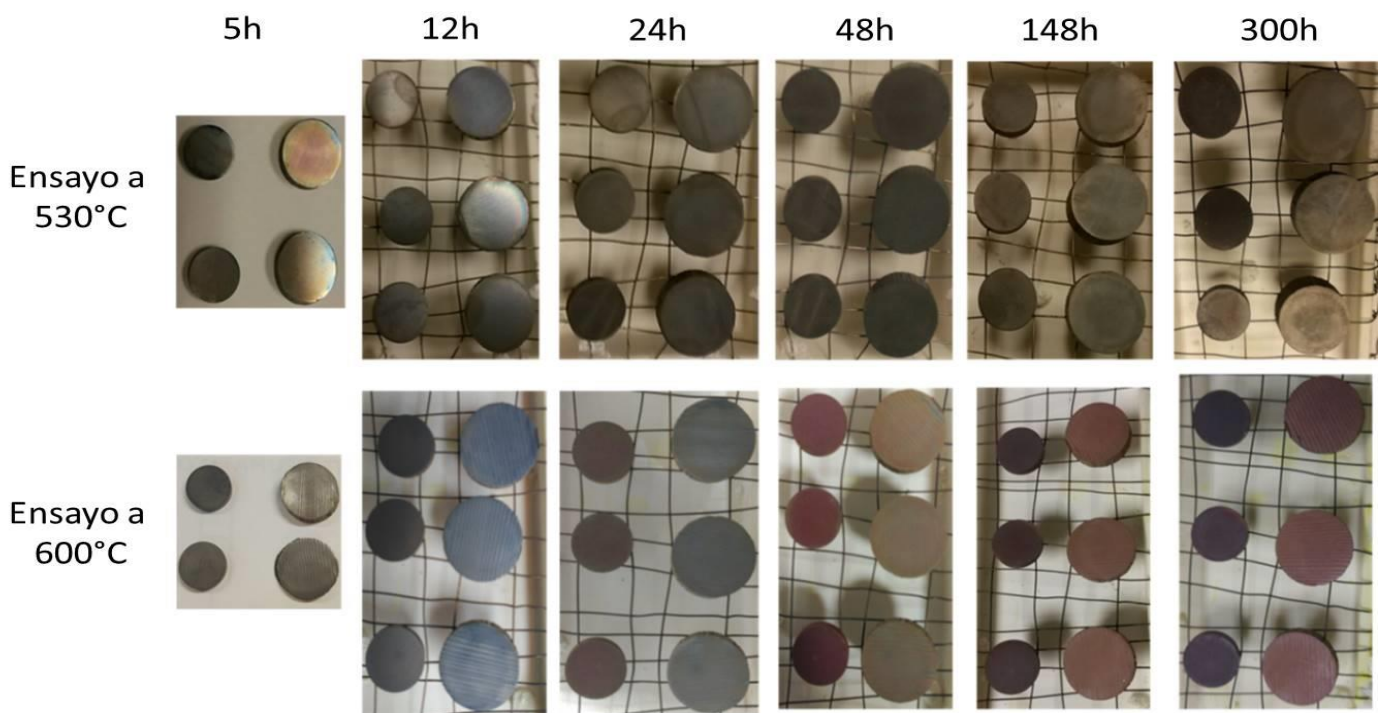
Se realizaron dos ensayos, el primero durante 300h a una temperatura de 600°C como en el TG, lo que permitiría determinar los óxidos que conforman la capa protectora de cada material y compararlos entre ellos y con un estudio publicado [25].



Se decidió realizar un segundo ensayo a una temperatura ligeramente inferior de 530°C, con la finalidad de observar si se formaban diferentes óxidos que a 600°C y poder estudiar y comparar el comportamiento del material a distintas temperaturas.

De esta forma se podría determinar si existen diferencias en el comportamiento a oxidación de los materiales a largo plazo debido a su exposición con el aire a diferentes temperaturas. Pero también se lograría contrastar los resultados obtenidos en el sistema termogravimétrico, ya que en éste no se pudo hacer el estudio de la capa de óxido protectora debido a las pequeñas dimensiones de las probetas, por ello en ambos ensayos (600 y 530°C durante 300h en mufla) se reservaron dos probetas transcurridas 5h; así se podría conocer los productos óxidos resultantes tras 5h de exposición.

Después de realizar ambos ensayos, se pudo observar que la superficie de las probetas adoptó diferentes tonalidades, lo que probablemente fuese indicativo de la formación de distintos óxidos. En la figura 42 se muestra la transición de color que sufrieron las probetas a lo largo de los ensayos:



**Figura 42.** Aspecto de las probetas durante el ensayo de oxidación en mufla

Las probetas de menores dimensiones situadas a la izquierda de las imágenes se corresponden con el material Ti-7Fe fabricado mediante pulvimetalurgia convencional, mientras que las de mayor tamaño, situadas a la derecha de cada ilustración, son las probetas fabricadas mediante extrusión.

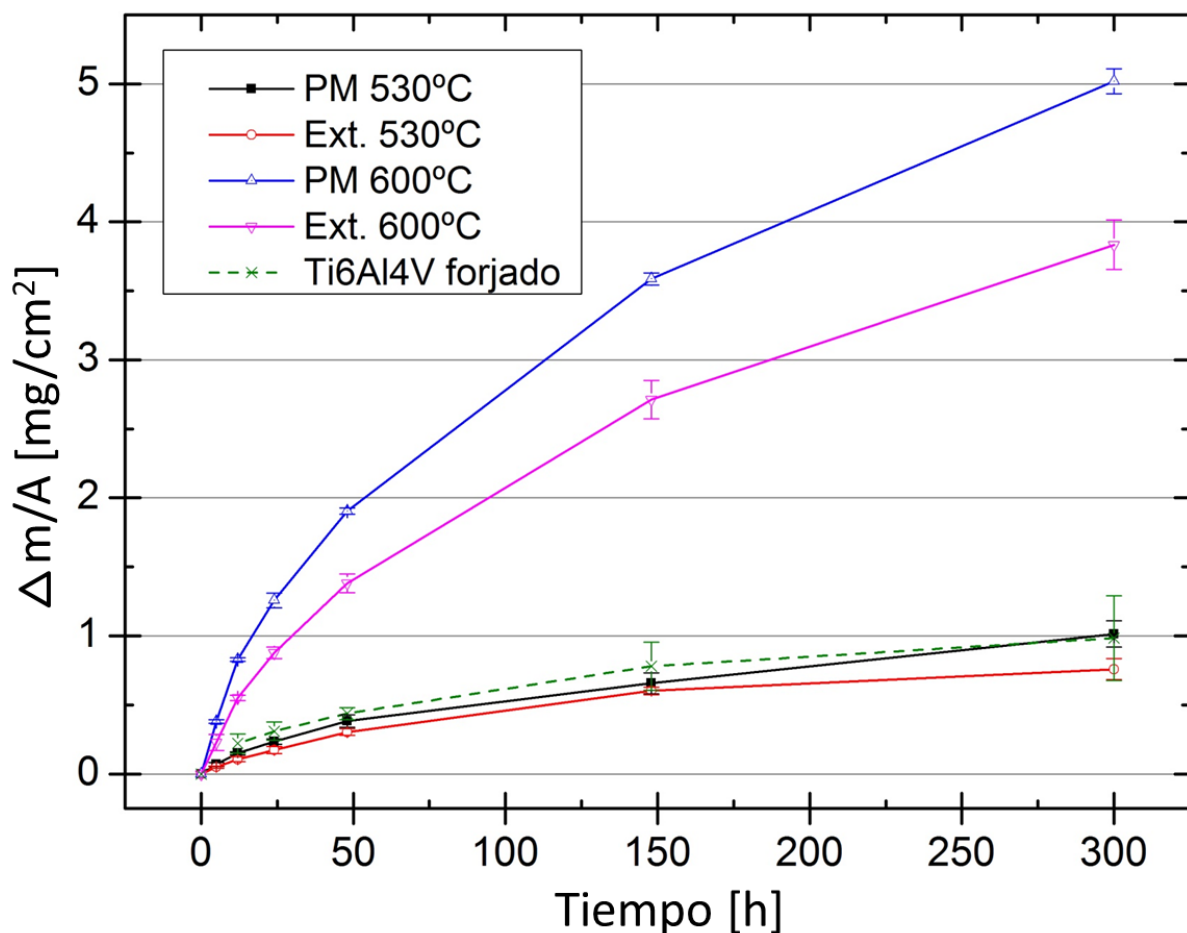
En la figura 42 se observa que tras el ensayo de 530°C la tonalidad de la superficie fue cambiando progresivamente hacia tonos grisáceos; colores propios de los óxidos de



Ti. Por el contrario, en el ensayo de 600°C el cambio de tonalidad es bastante drástico, partiendo de tonos grises se observó durante el proceso cambios hacia tonos amarillos y naranjas para adoptar finalmente colores rojizos, los cuales son propios de los óxidos de hierro.

Para conocer la proporción de los productos óxidos obtenidos tras el ensayo se realizó un estudio semi-cuantitativo mediante MEB y para concluir con mayor seguridad el tipo de óxidos formados se realizó un último estudio mediante DRX, ambos resultados serán comentados en próximos apartados.

La ganancia de masa en función del tiempo que ha tenido lugar en este ensayo queda reflejada en la figura 43:



**Figura 43.** Ganancia de masa en función del tiempo transcurrido del ensayo de oxidación

La figura 43 permite observar la gran estabilidad de ambos materiales a 530°C a lo largo del tiempo, siendo mínima la diferencia de ganancia de masa presente en cada una. La curva correspondiente al material PM se presenta ligeramente por encima del material extruido, por lo que tiende a formar una mayor capa de óxido en su superficie.

Por el contrario se observa un pequeño salto en el ensayo a 600°C. En ambos materiales la ganancia de masa aumenta con mayor rapidez que estando expuestos a 530°C, esto es lógico al estar sometido a condiciones más severas. Aunque en esta ocasión el material PM se distancia notablemente del material extruido.

El incremento de ganancia de masa observado en el material PM puede deberse a su mayor porosidad o su mayor proporción de fase  $\beta$  (hipótesis que será corroborada en el siguiente estudio mediante DRX) lo que daría lugar a diferentes productos óxidos, pudiendo estos ser más pesados, y esto explicaría las diferentes tonalidades adquiridas por las probetas durante el ensayo.

Como en todos los apartados, se presenta una comparativa con el comportamiento a oxidación del Ti-6Al-4V forjado al estar expuesto durante 300h a 600°C [25]. Se observa que los materiales Ti-7Fe a 530°C presentan menor oxidación que el destacado material del mercado a 600°C, por lo que para medios en los que no se supere dicha temperatura, el material estudiado podría llegar a ser un sustituto idóneo dado que presenta características a oxidación ligeramente mejoradas a menor precio.

## **F MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

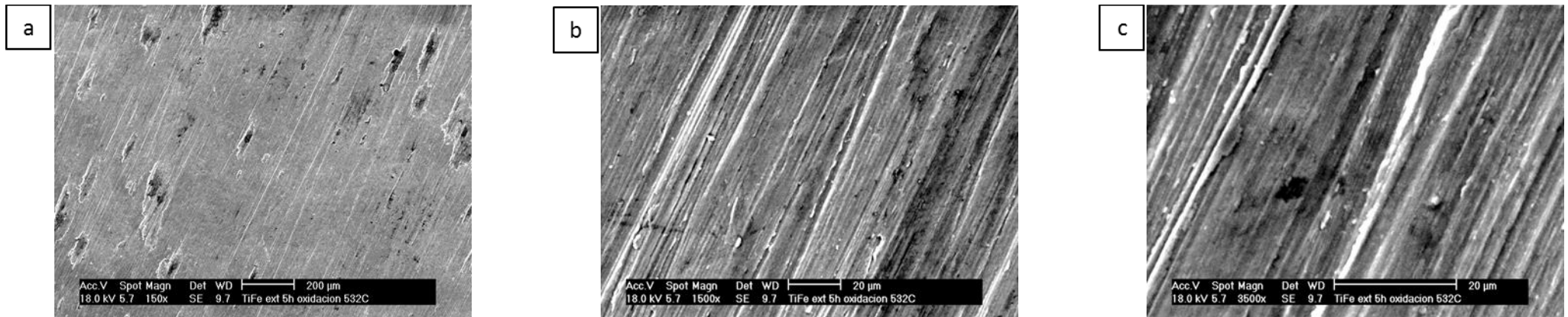
Tras el ensayo de oxidación en mufla se analizaron las probetas mediante microscopia electrónica de barrido. Las imágenes de las figuras 44, 45, 46 y 47 muestran la topografía (SE) de ambos materiales durante 5h a 530°C y 600°C. En ellas no se puede apreciar con claridad la capa de óxido formada transcurridas 5h, dado que es muy ligera y prácticamente permite vislumbrar la microestructura inicial del material (ver Figura 52, la cual presenta una imagen de BSE). Esto es lógico, ya que se trata tan solo de 5h en contacto con el aire a elevada temperatura.

Las imágenes presentadas en las figuras 48, 49, 50 y 51 reflejan la capa de óxido formada tras 300h de ensayo a diferentes temperaturas. En ellas sí se puede observar los valles y cimas generados por la capa superficial de óxidos, y en el caso del material PM parece que la capa protectora presenta mayor irregularidad.

Al final de dichas imágenes se adjuntan las tablas con los valores del análisis semi-cuantitativo realizado, el cual hace referencia a la proporción en la que se encuentra cada elemento en el material en tanto por ciento atómico y de masa. Los valores han sido calculados a partir de tres análisis de imagen a 150 aumentos por cada probeta. Se escogió dicho aumento ya que permitía abarcar la mayor cantidad posible de superficie de la probeta, lo que posibilita obtener valores fieles a la totalidad del material y no exclusivos de una zona concreta.

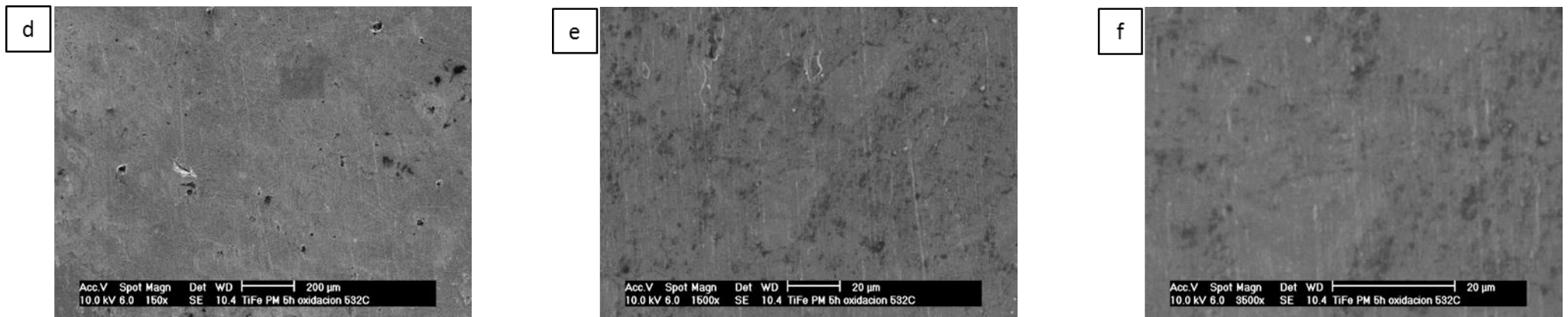
▪ Resultados tras el ensayo de oxidación en mufla durante 5h a 530°C del material Ti-7Fe procesado por diferentes vías

EXTRUSIÓN



**Figura 44.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 5h a 530°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x

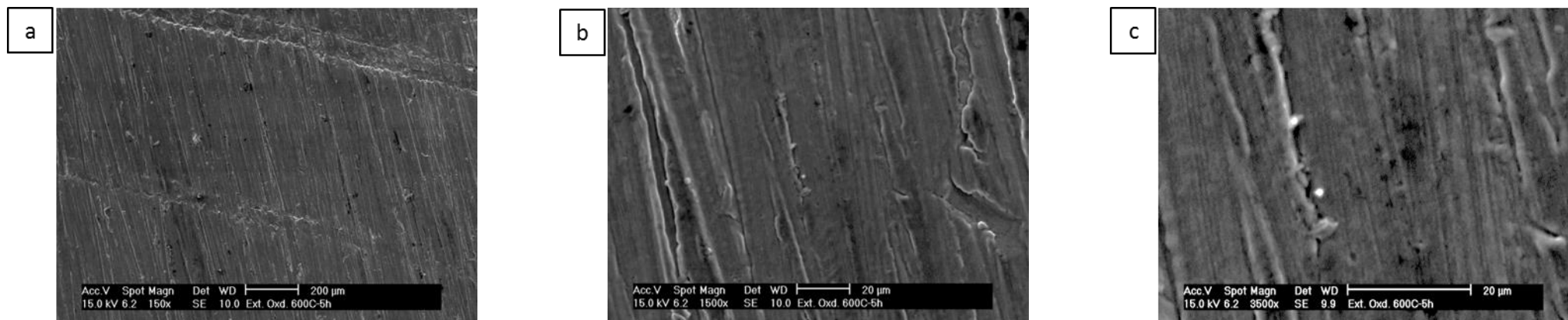
PULVIMETALURGIA



**Figura 45.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 5h a 530°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x

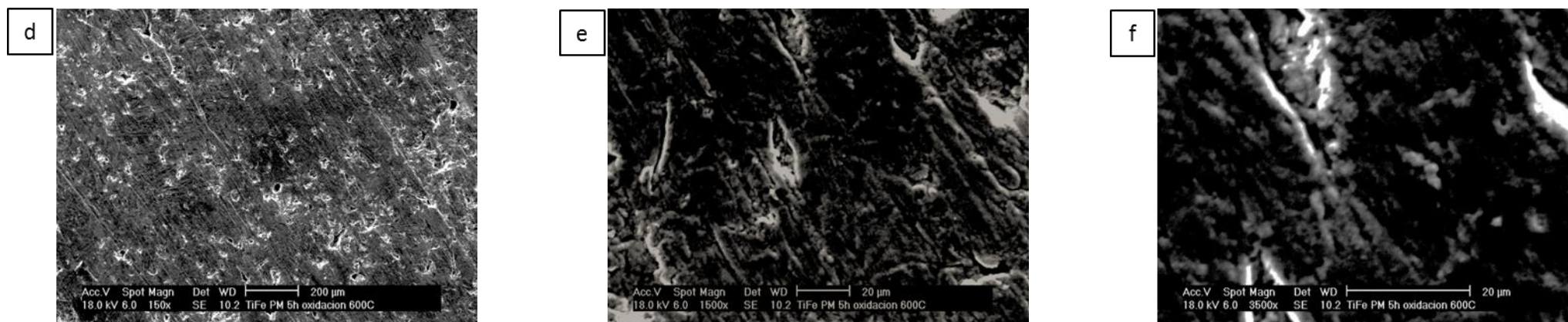
▪ Resultados tras el ensayo de oxidación en mufla durante 5h a 600°C del material Ti-7Fe procesado por diferentes vía

EXTRUSIÓN



**Figura 46.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 5h a 600°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x

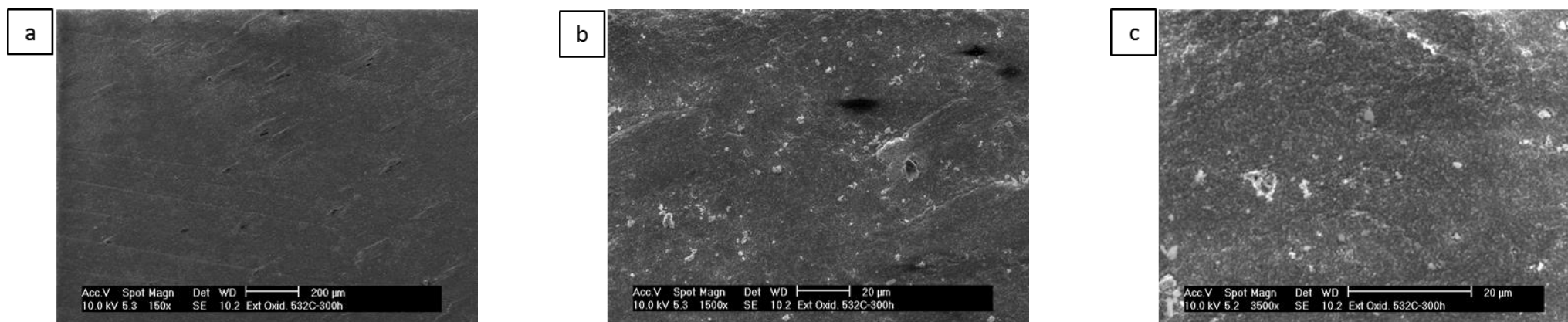
PULVIMETALURGIA



**Figura 47.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 5h a 600°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x

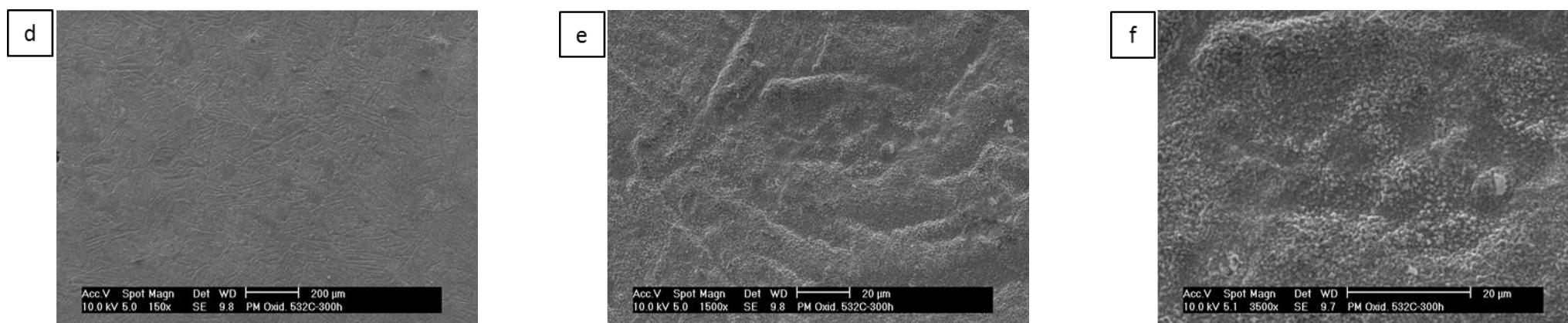
▪ Resultados tras el ensayo de oxidación en mufla durante 300h a 530°C del material Ti-7Fe procesado por diferentes vías

EXTRUSIÓN



**Figura 48.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 300h a 530°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x

PULVIMETALURGIA

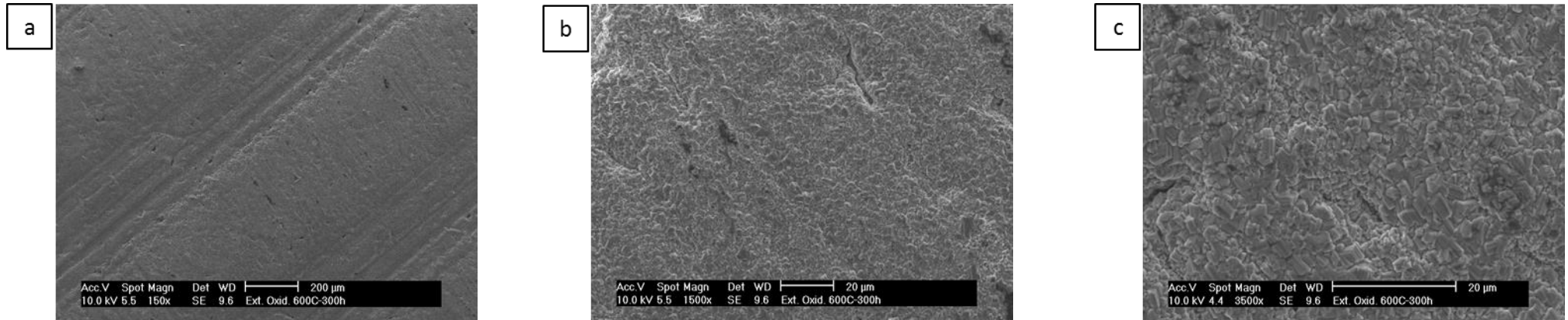


**Figura 49.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 300h a 530°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x



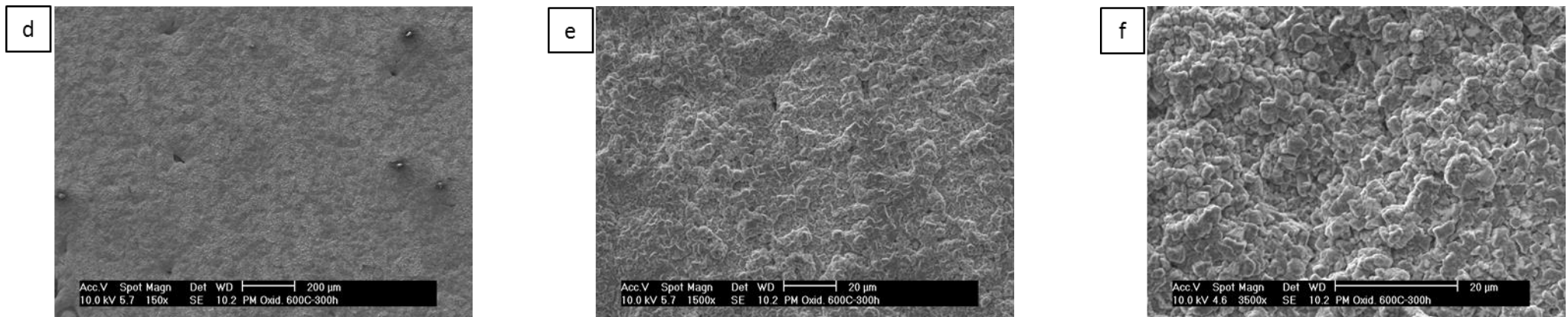
▪ Resultados tras el ensayo de oxidación en mufla durante 300h a 600°C del material Ti-7Fe procesado por diferentes vías

EXTRUSIÓN



**Figura 50.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 300h a 600°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x

PULVIMETALURGIA



**Figura 51.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 300h a 600°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x

### OXIDACIÓN A 530°C

#### EXTRUSIÓN

**Tras 5h**

| Elemento | % en masa    | % atómico      |
|----------|--------------|----------------|
| Ti       | $77.4 \pm 1$ | $51.4 \pm 3.9$ |
| O        | $22.6 \pm 1$ | $48.4 \pm 3.9$ |

**Tras 300h**

| Elemento | % en masa      | % atómico       |
|----------|----------------|-----------------|
| Ti       | $63.5 \pm 0.3$ | $38.8 \pm 0.3$  |
| Fe       | $32.3 \pm 0.3$ | $2.24 \pm 0.04$ |
| O        | $4.3 \pm 0.1$  | $59.3 \pm 0.6$  |

#### PULVIMETALURGIA

**Tras 5h**

| Elemento | % en masa       | % atómico      |
|----------|-----------------|----------------|
| Ti       | $77.2 \pm 2.4$  | $56.6 \pm 3.6$ |
| Fe       | $4.2 \pm 0.3$   | $2.7 \pm 0.1$  |
| O        | $18.5 \pm 2.12$ | $40.6 \pm 3.5$ |

**Tras 300h**

| Elemento | % en masa      | % atómico      |
|----------|----------------|----------------|
| Ti       | $56.2 \pm 2.9$ | $35.8 \pm 1.4$ |
| Fe       | $13.9 \pm 3.6$ | $7.6 \pm 2$    |
| O        | $29.5 \pm 0.7$ | $56.4 \pm 0.6$ |

### OXIDACIÓN A 600°C

**Tras 5h**

| Elemento | % en masa      | % atómico      |
|----------|----------------|----------------|
| Ti       | $68.1 \pm 0.3$ | $41.7 \pm 0.3$ |
| O        | $31.9 \pm 0.3$ | $58.3 \pm 0.3$ |

**Tras 300h**

| Elemento | % en masa      | % atómico      |
|----------|----------------|----------------|
| Ti       | $61.4 \pm 0.5$ | $38.4 \pm 0.5$ |
| Fe       | $8.1 \pm 0.2$  | $4.3 \pm 0.5$  |
| O        | $30.6 \pm 0.4$ | $57.3 \pm 0.5$ |

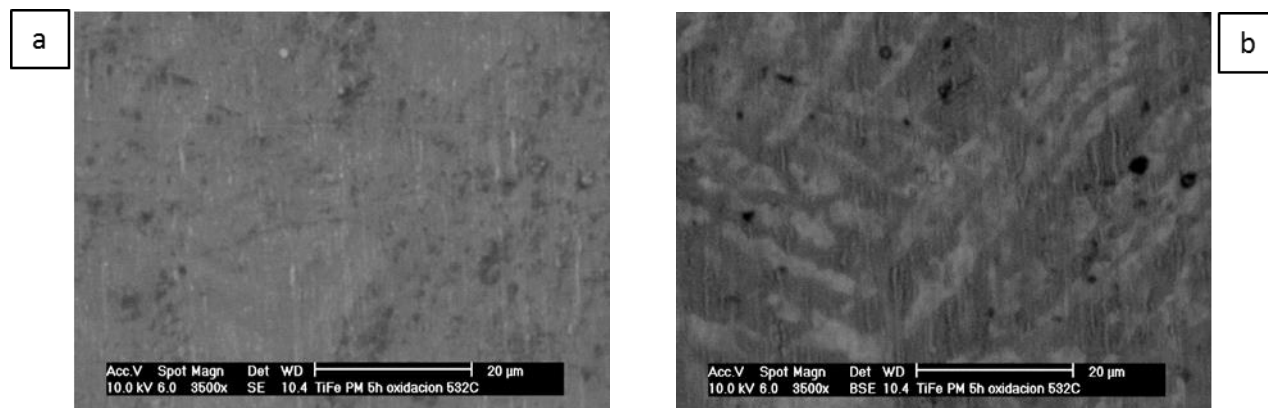
**Tras 5h**

| Elemento | % en masa      | % atómico      |
|----------|----------------|----------------|
| Ti       | $66.5 \pm 0.3$ | $40.9 \pm 0.3$ |
| Fe       | $2.1 \pm 0.2$  | $1.1 \pm 0.1$  |
| O        | $31.4 \pm 0.2$ | $57.9 \pm 0.3$ |

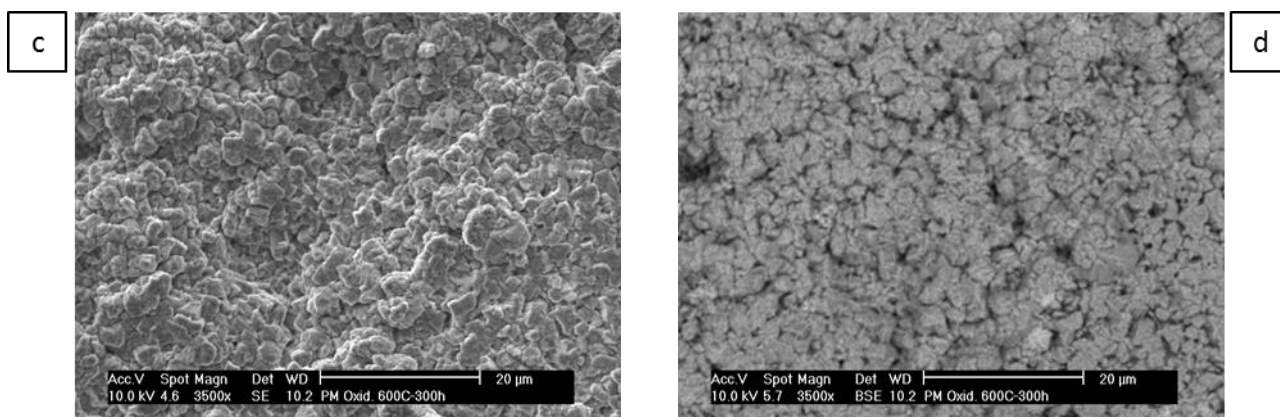
**Tras 300h**

| Elemento | % en masa      | % atómico      |
|----------|----------------|----------------|
| Ti       | $56.1 \pm 1$   | $35.5 \pm 0.8$ |
| Fe       | $13.8 \pm 0.7$ | $7.5 \pm 0.4$  |
| O        | $30.1 \pm 0.5$ | $57 \pm 0.6$   |

Se ha realizado una selección de imágenes como ejemplo ilustrativo de lo explicado con anterioridad. En la figura 52 se presenta el material PM tras 5h a 530°C, la cual permite vislumbrar aún la microestructura del material de partida. La figura 53 permite observar la evolución tras 300h de ensayo a 600°C, en la que se ha formado una densa capa de óxidos que no permite ver la microestructura  $\alpha+\beta$  inicial. En la figura 54 se observa el resultado del material extruido tras el mismo ensayo (300h a 600°C), para corroborar las evidentes diferencias entre la apariencia de los óxidos en el material PM y el extruido.

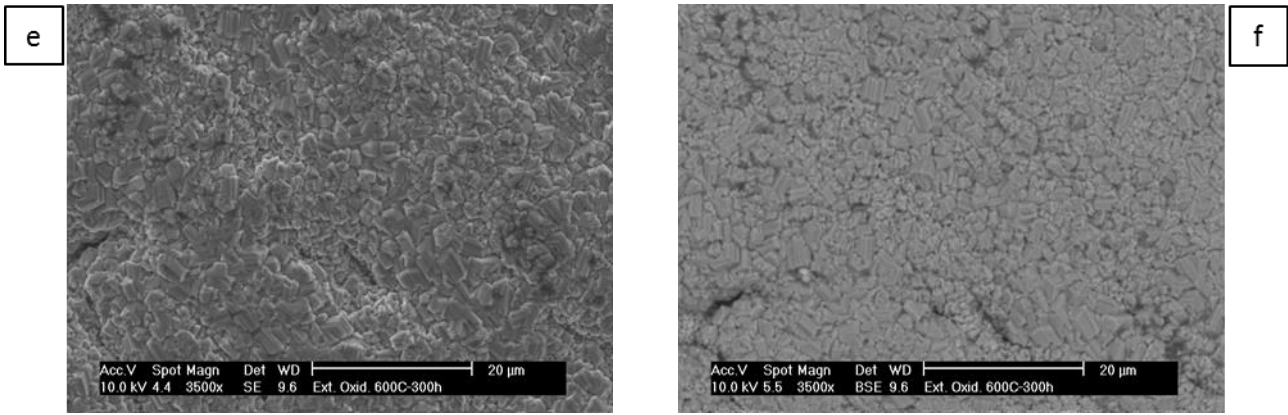


**Figura 52.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 5h a 530°C con a) SE a 3500x y b) BSE a 3500x



**Figura 53.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 300h a 600°C con c) SE a 3500x y d) BSE a 3500x





**Figura 54.** Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 300h a 600°C con e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x

Las tablas presentadas anteriormente arrojan diferentes resultados:

- El material extruido no presenta óxidos de hierro en ningún ensayo (530°C y 600°C) transcurridas 5h, a diferencia del material PM que sí lo hace en pequeña proporción. Los óxidos de Fe no son protectores por lo que es preferible que su formación sea mínima.

- El transcurso de las horas hace que el material extruido experimente, al final de las 300h, un aumento de óxidos de hierro, aunque siempre en menor proporción que el material PM.

Se puede confirmar por ello la diferente cinética de formación de los óxidos de Fe en ambos materiales. Es visible que con el transcurso de las horas los óxidos de Fe aumentan su presencia (ver tablas), pero el material PM favorece en mayor medida la formación de dichos óxidos, probablemente debido a que inicialmente mostraba una mayor proporción de fase  $\beta$  (rica en Fe) que el extruido.

Todo ello quedará afianzado con el próximo estudio mediante DRX, que permitirá conocer con exactitud los óxidos de los que se trata y los elementos de partida de cada material.

## **F DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

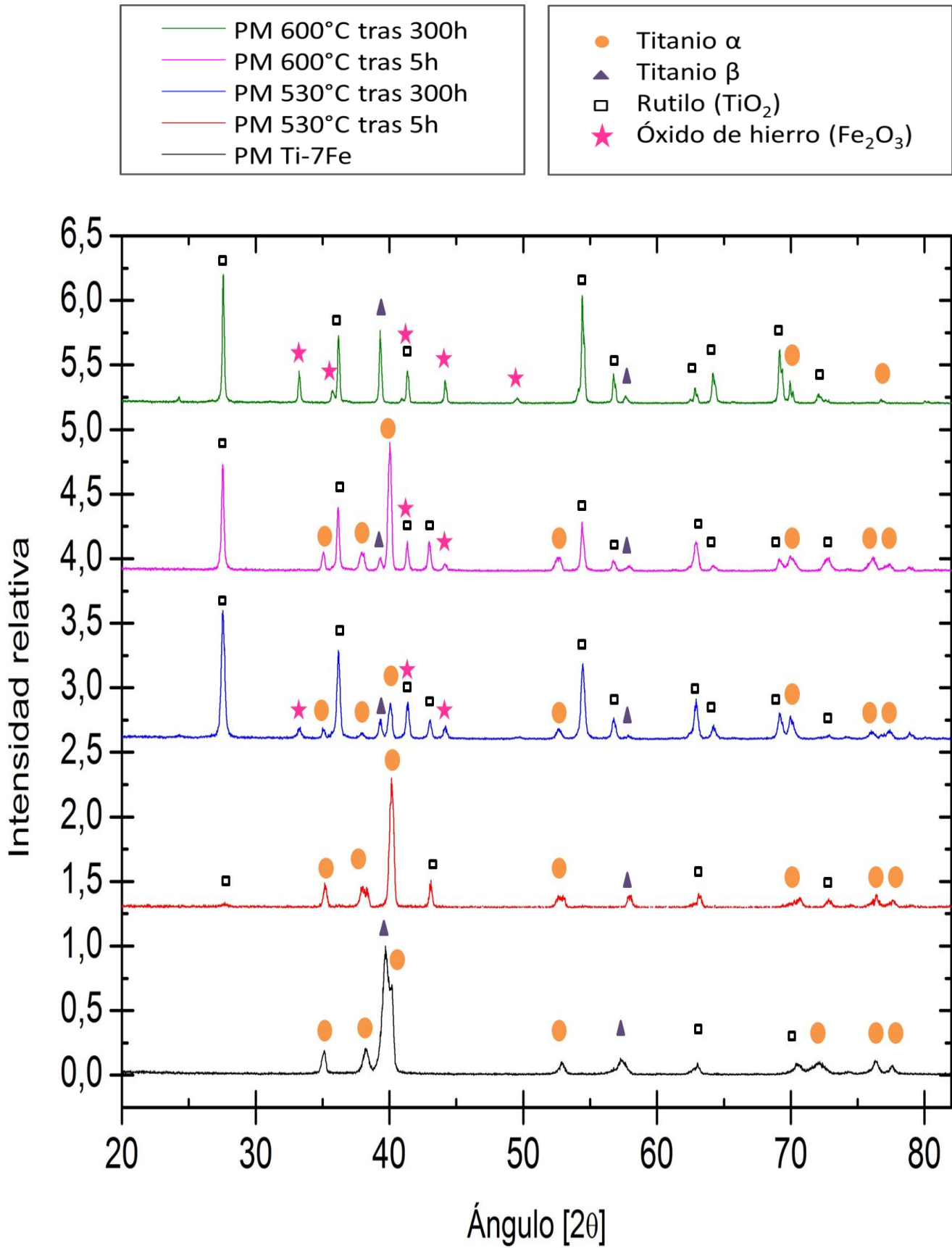
La difracción de rayos X permite conocer la composición del material y ha confirmado todo lo anteriormente observado en los ensayos mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la parte inferior de las figuras 55 y 56 se presentan los espectros del material inicial. Los obtenidos tras 5 y 300h a 530 y 600°C, se muestran colocados uno encima de otro a continuación de los primeros.

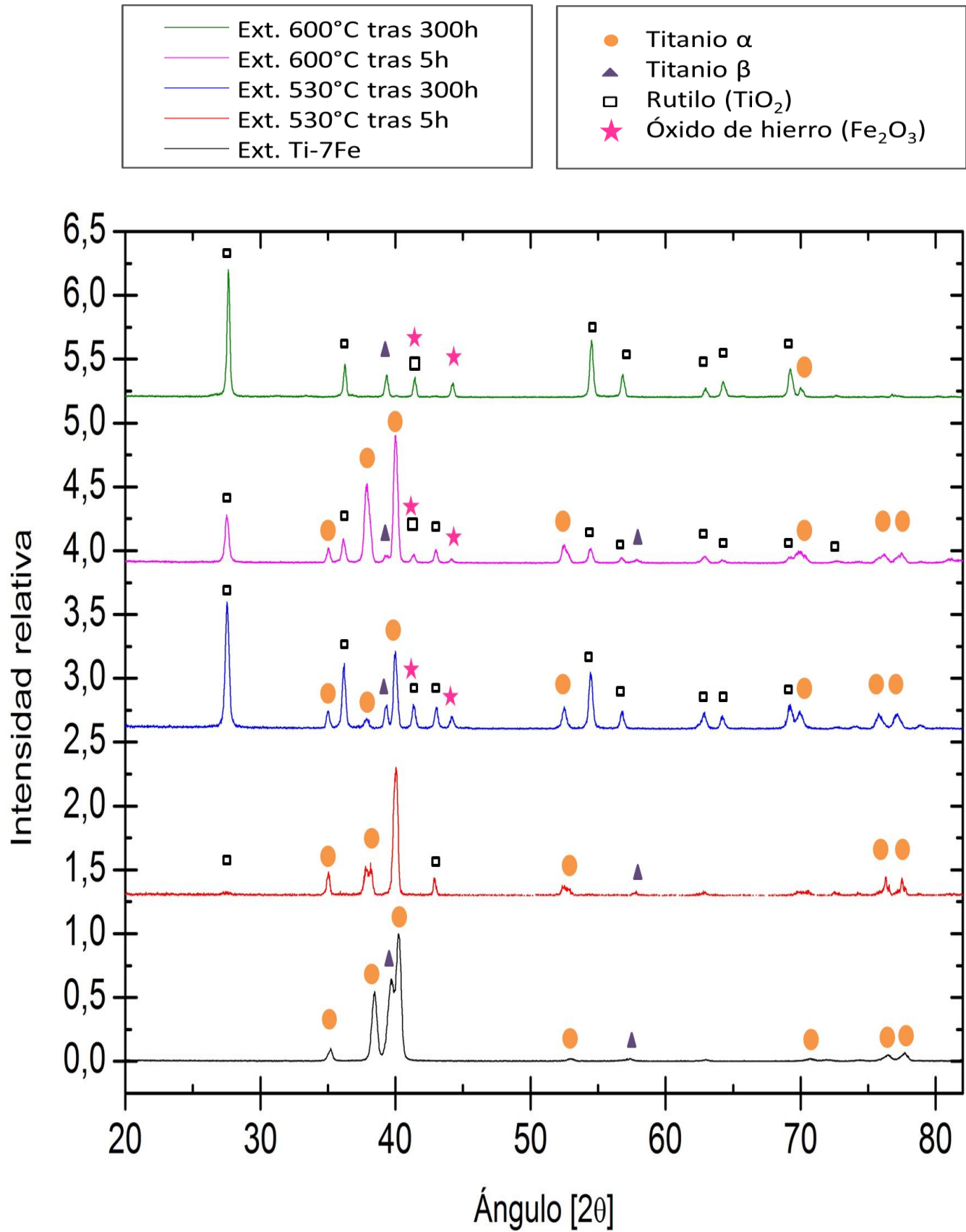
El material PM presenta mayor proporción de fase rica en Fe ( $\beta$ ) en su estado inicial que el material extruido; ya que en su espectro la intensidad alcanzada por el Ti  $\beta$  a 39° es mayor en el material pulvimetalúrgico que en el extruido. Esto permite corroborar la hipótesis de que la fase  $\beta$  se encuentra más desarrollada en el material PM; cuestión que fue observada con anterioridad mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, debido al mayor distanciamiento entre las láminas de las diferentes fases.

También se observa que transcurridas 5h a 600°C, el pico de rutilo (TiO<sub>2</sub>) que presenta mayor intensidad, esto es a 27.5°, alcanza una intensidad más elevada en PM que en extrusión. Esto ratifica que al imponer condiciones más severas, el material PM acelera la cinética de formación de este óxido, mientras que el material extruido, al presentar menor proporción de fase  $\beta$ , no sufre de forma tan severa este incremento.

Esto ha propiciado en el material PM una mayor presencia de óxidos de hierro, motivado probablemente por su mayor porosidad. Por lo tanto, la diferencia de tonalidad adquirida por las probetas reside en la cinética de formación de óxidos de hierro, los cuales dotaron de un color rojo muy intenso a las probetas de PM tras el ensayo a 600°C durante 300h (ver Figura 42).



**Figura 55.** Espectros de rayos X del material PM, incluye los resultados del material de partida junto con los obtenidos a lo largo del tiempo de los ensayos de oxidación



**Figura 56.** Espectros de rayos X del material EXTRUIDO, incluye los resultados del material de partida junto con los obtenidos a lo largo del tiempo de los ensayos de oxidación

## **4.6. CONCLUSIONES**

Se han conseguido desarrollar dos procesos de fabricación de bajo coste para aleaciones de Ti-7Fe que permiten obtener piezas con una microestructura homogénea. También se ha logrado la introducción de hierro como aleante sin la segregación de intermetálicos.

Mediante microscopia óptica se ha confirmado que las piezas obtenidas mediante la ruta PM presentan mayor grado de porosidad que las piezas obtenidas por la ruta con la etapa adicional de extrusión. Además, por microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X se ha observado que las piezas procesadas por PM presentan mayor cantidad de fase beta y con mayor contenido de hierro en la misma que las piezas de extrusión.

Los estudios electroquímicos realizados en un electrolito de grado aeronáutico, confirman que ambos materiales presentan un comportamiento similar. El material procesado por PM presenta mejor barrera frente a la corrosión electroquímica, pero estas diferencias no son consideradas como significativas. El diferente grado de porosidad y contenido de fase beta no parece alternar la naturaleza electroquímica del material. Queda pendiente un estudio electroquímico más amplio que permita la comparación del material con un producto comercial como la aleación de Ti6Al4V.

Los ensayos de oxidación han demostrado que existe diferencia cinética de formación de óxidos en función de la ruta de procesado empleada: las piezas de PM presentan, tras un tratamiento de oxidación a 600 °C y 300 horas, mayor formación de óxidos en base hierro. Este hecho queda confirmado mediante DRX y los valores de ganancia de masa obtenidos, los cuales son más significativos en el caso del material PM que el de extrusión. Esto puede deberse a que este material presenta mayor cantidad de fase beta en combinación con un mayor grado de porosidad.

Los resultados del estudio a corrosión del material Ti7Fe son satisfactorios. Se podría plantear el material como posible candidato a ser comparado con la aleación que domina el mercado, Ti6Al4V. Sin embargo, más estudios deben realizarse para confirmarlo.

#### **4.7. LÍNEAS FUTURAS**

Los resultados obtenidos por la aleación de Ti7Fe son satisfactorios, dado que ha presentado un comportamiento propio de un material resistente a la corrosión en ambientes agresivos, sin originar picaduras ni daños en el material.

Podría emplearse la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para realizar un estudio más exhaustivo de la corrosión electroquímica. Este estudio permitiría conocer la interacción de las interfaces en un medio electrolítico acuoso y ampliar y complementar la información obtenida con las curvas de polarización.

Este proyecto podría continuar con futuras investigaciones que permitan observar otros aspectos de la capa de óxido formada. Para ello se deberían cortar las probetas y examinar las secciones transversales mediante MEB; así se podría obtener información sobre su espesor o acerca de las características de las capas formadas durante el transcurso de 300h. Esto lograría otorgar una visión aún más completa del comportamiento del material a corrosión directa.

Del mismo modo, sería interesante completar el estudio del material con otras propiedades mecánicas. Se podría someter a los materiales a pruebas de tracción, con la finalidad de obtener valores de su elongación o módulo elástico. En Nueva Zelanda realizaron un pequeño estudio sobre estas propiedades con el material extruido antes de ser enviado. Se demostró que existía una mejora significativa en la resistencia a la fluencia, resistencia a la tracción y el alargamiento hasta rotura en comparación con el material sinterizado. Permitió concluir que la extrusión producía el refinamiento de la microestructura, teniendo una influencia significativa sobre estas propiedades. Por ello, sería de gran interés comparar dichos valores con los del material PM, para lo cual sería necesario reproducir los mismos ensayos con este último.

Profundizar en el estudio del Ti7Fe podría permitir caracterizarlo como apto para su comercialización en otros sectores, y podría hacer de él un material pionero en múltiples industrias. De momento, los resultados obtenidos en este proyecto acerca de su resistencia a corrosión son satisfactorios y favorecedores, por ello se espera seguir avanzando en esta dirección y lograr la comercialización del Ti en nuevos sectores.

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Ubicación del Ti en la Tabla Periódica y algunos datos de interés .....  | 11 |
| <b>Figura 2.</b> Comparación de la densidad del Ti y Fe con otros metales de interés [1] .....  | 12 |
| <b>Figura 3.</b> Resistencia específica de las aleaciones de Ti frente a otros materiales [12].....   | 13 |
| <b>Figura 4.</b> Estructura cristalina HCP ( $\alpha$ Ti) [1].....  | 14 |
| <b>Figura 5.</b> Estructura cristalina BBC ( $\beta$ Ti) [1] .....  | 14 |
| <b>Figura 6.</b> Diagramas de fase en función del elemento de aleación [1] .....  | 15 |
| <b>Figura 7.</b> Clasificación de las aleaciones de Ti [9] .....  | 16 |
| <b>Figura 8.</b> Diagrama de fase de equilibrio para el sistema Ti-Fe [21] .....  | 18 |
| <b>Figura 9.</b> Tren de aterrizaje.....  | 19 |
| <b>Figura 10.</b> a) Unidad de potencia auxiliar (APU) y b) ubicación en la aeronave .....  | 20 |
| <b>Figura 11.</b> a)Tornillos para implantes dentales, b) implante de rodilla, c) Válvula mecánica de disco basculante (corazón) [32] .....   | 21 |
| <b>Figura 12.</b> Posibles rutas de conformado de polvos [36] .....   | 23 |
| <b>Figura 13.</b> Método de procesamiento convencional pulvimetalúrgico [38] .....  | 24 |
| <b>Figura 14.</b> Cambios microestructurales presentes en las diferentes etapas de sinterización [38].....  | 25 |
| <b>Figura 15.</b> Representación de una extrusora.....  | 26 |
| <b>Figura 16.</b> Representación esquemática del proceso de corrosión electroquímica en un medio básico.....  | 28 |
| <b>Figura 17.</b> Esquema del desarrollo experimental .....   | 34 |
| <b>Figura 18.</b> Caracterización del polvo con MEB de a)Ti y b)Fe.....   | 35 |
| <b>Figura 19.</b> Ciclo térmico de sinterización de las probetas fabricadas mediante PM .....   | 36 |
| <b>Figura 20.</b> Ciclo térmico de sinterización de las probetas fabricadas mediante extrusión .....  | 37 |
| <b>Figura 21.</b> Probetas embutidas en resina conductora .....   | 38 |
| <b>Figura 22.</b> Lijas de carburo de silicio empleadas.....  | 39 |
| <b>Figura 23.</b> a) forma del indentador piramidal Vickers, b) huella de una impresión y medidas de las diagonales [42].....   | 41 |
| <b>Figura 24.</b> Sección longitudinal y transversal de la pieza de PM y EXTRUSIÓN .....  | 43 |
| <b>Figura 25.</b> Celda electroquímica [23] .....   | 44 |
| <b>Figura 26.</b> Esquema sobre la manipulación de una muestra para situarla en el pocillo y en el interior del horno de la balanza termogravimétrica [50]. .....                           | 45 |
| <b>Figura 27.</b> Ciclo térmico de los ensayos en el TG .....   | 46 |
| <b>Figura 28.</b> Barquilla fabricada con hilos metálicos de superaleación INCONEL .....  | 47 |
| <b>Figura 29.</b> Esquema de los ensayos de oxidación durante 300h y sus intervalos .....   | 47 |
| <b>Figura 30.</b> Gráficos con los valores de los ensayos de dureza Vickers.....  | 52 |
| <b>Figura 31.</b> Imágenes del material PM tras el ataque Kroll en la sección a)transversal y b)longitudinal.....   | 53 |
| <b>Figura 32.</b> Imágenes del material EXTRUDIO tras el ataque Kroll en la sección c)transversal y d)longitudinal.....   | 53 |
| <b>Figura 33.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM sección longitudinal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x ..... | 55 |
| <b>Figura 34.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM sección transversal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x .....  | 56 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 35.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO sección longitudinal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x ..... | 57 |
| <b>Figura 36.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO sección transversal con a) SE a 150x, b) BSE a 150x, c) SE a 1500x, d) BSE a 1500x, e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x.....   | 58 |
| <b>Figura 37.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el borde de la sección transversal del material PM con a) BSE a 100x y b) BSE a 250x .....   | 59 |
| <b>Figura 38.</b> Estabilización del potencial con respecto al tiempo.....  | 60 |
| <b>Figura 39.</b> Ejemplo ilustrativo de cómo se aplica el método de intersección de Tafel [47] .....   | 61 |
| <b>Figura 40.</b> Curvas de polarización del material Ti-7Fe .....  | 61 |
| <b>Figura 41.</b> Variación de masa y temperatura del ciclo en función del tiempo .....   | 63 |
| <b>Figura 42.</b> Aspecto de las probetas durante el ensayo de oxidación en mufla .....   | 64 |
| <b>Figura 43.</b> Ganancia de masa en función del tiempo transcurrido del ensayo de oxidación .....   | 65 |
| <b>Figura 44.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 5h a 530°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x.....   | 67 |
| <b>Figura 45.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 5h a 530°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x .....  | 67 |
| <b>Figura 46.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 5h a 600°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x.....   | 68 |
| <b>Figura 47.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 5h a 600°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x .....  | 68 |
| <b>Figura 48.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 300h a 530°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x .....  | 69 |
| <b>Figura 49.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 300h a 530°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x .....  | 69 |
| <b>Figura 50.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 300h a 600°C con a) SE a 150x, b) SE a 1500x, c) SE a 3500x .....  | 70 |
| <b>Figura 51.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 300h a 600°C con d) SE a 150x, e) SE a 1500x, f) SE a 3500x .....  | 70 |
| <b>Figura 52.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 5h a 530°C con a) SE a 3500x y b) BSE a 3500x.....   | 72 |
| <b>Figura 53.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material PM tras 300h a 600°C con c) SE a 3500x y d) BSE a 3500x .....  | 72 |
| <b>Figura 54.</b> Imágenes de MEB realizadas sobre el material EXTRUIDO tras 300h a 600°C con e) SE a 3500x y f) BSE a 3500x .....  | 73 |
| <b>Figura 55.</b> Espectros de rayos X del material PM, incluye los resultados del material de partida junto con los obtenidos a lo largo del tiempo de los ensayos de oxidación .....            | 75 |
| <b>Figura 56.</b> Espectros de rayos X del material EXTRUIDO, incluye los resultados del material de partida junto con los obtenidos a lo largo del tiempo de los ensayos de oxidación .....      | 76 |



# ÍNDICE DE TABLAS

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Historia y aplicaciones del Ti [5] .....  | 10 |
| <b>Tabla 2.</b> Valores de la densidad calculados .....   | 50 |
| <b>Tabla 3.</b> Medidas de la porosidad .....   | 51 |
| <b>Tabla 4.</b> Valores de los ensayos de dureza Vickers .....  | 51 |
| <b>Tabla 5.</b> Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección longitudinal del material PM .....       | 55 |
| <b>Tabla 6.</b> Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección transversal del material PM .....        | 56 |
| <b>Tabla 7.</b> Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección longitudinal del material EXTRUIDO ..... | 57 |
| <b>Tabla 8.</b> Proporción de los elementos presentes en el contraste oscuro y claro visualizado en la sección transversal del material EXTRUIDO.....   | 58 |
| <b>Tabla 9.</b> Parámetros extraídos de las curvas de polarización.....   | 62 |

# REFERENCIAS

---

- [1] C. Leyens & M. Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. (2003).
- [2] Froes, F.H., Titanium powder metallurgy: A historical perspective of titanium. (2015): p. 1-19
- [3] Nagesh, C. H. R. V. S., Rao, C. H. S., Ballal, N. B., & Rao, P. K, Mechanism of Titanium Sponge Formation in the Kroll Reduction Reactor. (2004).
- [4] Extracción y refinación de metales no ferrosos. Capítulo V. Metalurgia de los halógenos titanio. Universidad de Concepción. (2013).
- [5] Oosthuizen, S. J. (2011). Titanium : the innovators' metal – Historical case studies tracing titanium process and product innovation, (May 2009): p. 781–786.
- [6] Lütjering, G. (Gerd) & Williams, J.C. Titanium. Chapter 1: Introduction. (2003): p. 1-14.
- [7] Donachie, M.J., Titanium: a technical guide. Chapter 2: Introduction to Selection of Titanium Alloys. (2000).
- [8] Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies. A Study Performed for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory. Subcontract 4000023694, Vancouver, WA 98664, USA: EHKTechnologies.(2004).
- [9] Esteban, P. G., Universidad Carlos III de Madrid, Tesis Doctoral. Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste. (2009).
- [10] RTI International Metals, Inc. Company. Titanium alloy guide. (2000).
- [11] Boyer, R. & Collings E.W., Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. (1993).
- [12] Neves, R.G.D., Tesis Doctoral. Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas. Departamento de ciencia e ingeniería de Materiales. Universidad Carlos III de Madrid. (2014).
- [13] Helmut Kaesche. Die korrosion der Metalle. Springer. (2011).
- [14] Shackelford, J. F., Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. Pearson educación, S.A. (2010).
- [15] <http://www.furelos.com/esp/implantes-dentales/biocompatibilidad-del-titanio>

- [16] Gil, F.J. & Planell, J.A. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Dto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña. E.T.S Ingenieros Industriales Barcelona. Diagonal 647. Barcelona.
- [17] Titanium Alloys. Sandvik. p. 43-74
- [18] Bhadeshia, H.K.D.H. Titanium & its Alloys. Materials Science & Metallurgy.
- [19] Veiga, C., Davim, J. P. & Loureiro, A.J.R., Properties and applications of titanium alloys : a brief review. (2012).
- [20] Fujii, H., Fujisawa, K., Ishii, M. & Yamashta, Y. Development of low-cost high-strength Ti-Fe-O-N Alloys Series. (2002).
- [21] Esteban, P.G., Bolzini, L., Ruiz-Navas, E.M. & Gordo, E., PM processing and characterisation of Ti-7Fe low cost titanium alloys.
- [22] Zipperian, D.C., Ph.D., Metallographic Handbook. Chief Technical Officer. PACE Technologies. Tucson, Arizona USA. (2011).
- [23] Morral, F.R., Jimeno, E, y Molera, P. , Metalurgia general- tomo II. (2004)
- [24] Lorenzo, E.T.; Trabajo Fin de Grado: Comportamiento a corrosión de titanio reforzado con partículas cerámicas. (2015).
- [25] Tsipas S.A., Gordo, E. y Jiménez-Morales, A., Oxidation and corrosión protection by halide treatment of poder metallurgy Ti and Ti6Al4V alloy. Corrosion Science 88.(2014): p. 263-274.
- [26] S. Faghihi, D. Li, and J. a Szpunar, "Tribocorrosion behaviour of nanostructured titanium substrates processed by high-pressure torsion" Nanotechnology, vol. 21, no. 48, p. 485703, 2010.
- [27] <https://es.wikipedia.org/wiki/Pulvimetalurgia>
- [28] FUJI, H. & Takahashi, K., Development of High Performance Ti-Fe-Al Alloy Series. Nippon Steel Technical Report No.85, January 2002.
- [29] Boyer, R.R., An overview on the use of titanium in the aerospace industry. Materials Science and Engineering A213 (1996): p. 103-114.
- [30] Brunette, D.M., Tengvall, P, Textor, M. & Thomsen, P., "Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications". 2001.
- [31] M. Geetha et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants-A review. Progress in Materials Science 54, 397-425. 2009.

- [32] <http://www.madrimasd.org/blogs/ingenieriamateriales/2012/01/20/66/>
- [33] Croalla, D., Foster, D.E., Kobayashi, T. & Vaughan, N., Encyclopedia of Automotive Engineering. 2015.
- [34] <http://eslyvean.blogspot.com.es/2012/01/aplicaciones-del-titanio.html>
- [35] Froes, F.H., Powder metallurgy of titanium alloys. USA, Woodhead Publishing Limited. 2013.
- [36] Tecnología de polvos. Apuntes Tecnología de materiales. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [37] W. Brian James, Hoeganaes Corporation. Powder Metallurgy Methods and Applications. ASM Handbook, Volume 7, Powder Metallurgy P. Samal and J. Newkirk, editors. 2015.
- [38] Tecnología de polvos, Sinterización en Estado Sólido. Apuntes Tecnología de materiales. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad de Oviedo, 2012.
- [39] <https://es.wikipedia.org/wiki/Extrusi%C3%B3n>
- [40] <http://conformadomecanicodepiezasdtc.weebly.com/extrusioacuten-en-caliente.html>
- [41] DIMČIĆ, B., BOBIĆ, I., MAKSIMOVIĆ, V., MIŠKOVIĆ, Z. & ZEC, S., Characterization of a hard surface layer ( $\gg \alpha$  case) on Ti-6Al-4V surgical implants. Association of Metallurgical Engineers and Montenegro AME.
- [42] <http://dureza.weebly.com/escalas-de-dureza.html>
- [43] Esteban, P.G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E.M. y Gordo. E., Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio. Revista de metalurgia, 47 (2). Marzo-Abril 2011.
- [44] <http://www.epma.com/what-is-powder-metallurgy>
- [45] <https://es.wikipedia.org/wiki/Corrosi%C3%B3n>
- [46] Buchanan, R.A. & Condra, R.M., Fundamentals of Electrochemical Corrosion. 2000.
- [47] Huerta, E.O., Corrosión y degradación de materiales. 2013.
- [48] Ishii, M., Kaneko, M. & ODA, T., Titanium and its alloys as key materials for corrosion protection engineering. 2003.

- [49] Meas, Y., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión.
- [50] Apuntes de métodos de análisis térmico. Universidad Carlos III de Madrid. 2013.